

Electronic and Geometric Structures of Transition-Metal-Doped Silver Clusters: Size- Dependent s-d Interaction Studied by Chemical Reaction and Anion Photoelectron Imaging

南川, 賢人

<https://hdl.handle.net/2324/4784408>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名	南川 賢人			
論 文 名	Electronic and Geometric Structures of Transition-Metal-Doped Silver Clusters: Size-Dependent s-d Interaction Studied by Chemical Reaction and Anion Photoelectron Imaging (遷移金属添加銀クラスターの電子構造・幾何構造：化学反応と負イオン光電子イメージングによる s-d 相互作用のサイズ依存性探究)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	寺 寄 亨
	副 査	九州大学	教授	中 野 晴之
	副 査	九州大学	教授	加 納 英明
	副 査	九州大学	准教授	堀 尾 琢哉

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

遷移金属を不純物として含む希薄合金は、遷移金属原子上の d 電子と伝導性ホスト金属中の s 電子との間の s-d 相互作用によって、磁性や電気抵抗の様相が変わることが知られており、近藤効果として研究がなされてきている。南川賢人氏は、このようなバルク合金内の s-d 相互作用が、不純物原子の近傍を切り出したナノスケールの物質内では如何に働くだろうか、との問題を研究テーマに取り上げた。具体的には、遷移金属原子を 1 原子だけ含む銀クラスターに着目し、銀原子の数 (サイズ) に依存して変化する電子構造・幾何構造を研究した。従来の正イオン種に加え、新たに負イオン種の研究に取り組んだ結果、クラスター中の価電子数が物性を支配する電子則と、その適用条件を見出し、金属クラスター種の物性化学に関して顕著な成果を上げた。

第 1 章の序論では、まず、Na や Au, Ag, Cu など伝導性金属のクラスターの電子構造が、3 次元井戸型ポテンシャル中に閉じ込められた自由電子の量子準位としてモデル化でき、その際、固有状態である超原子軌道が電子閉殻となるサイズ (魔法数) で特異的な安定種が生じることを紹介した。次に、異種原子が添加された場合の魔法数に関して、特に 3d 遷移金属を添加した銀クラスターについて、非局在化した d 電子を含む 18 電子が閉殻構造を形成する安定種として $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$, $\text{Ag}_{15}\text{Ti}^+$, Ag_{14}V^+ , $\text{Ag}_{11}\text{Fe}^+$, $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$, Ag_9Ni^+ を見出した先行研究を紹介した。最後に、これらを背景に本研究の目的を述べ、正イオン種に限定されていた研究を負イオン種に拡張し、新たな安定種の探索とともに、18 電子閉殻のような電子則が成り立つ原理の解明を目指す、研究の狙いを示した。

第 2 章では研究方法を述べ、正イオン種との比較を念頭に、負イオン種 Ag_nM^- ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) と酸素分子 O_2 との気相反応実験をまず計画した。各添加元素についてサイズ依存性を測定すると、安定種となる 18 電子系で反応性に極小が現れるだろうとの予測である。さらに、負イオン種に光電子分光法を適用し、クラスターの安定性の指標となる電子束縛エネルギーの測定とともに、光電子の放出角度分布から超原子軌道の可視化を試みる光電子イメージング分光装置を開発した。これらの実験に加え、密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) による量子化学計算を理論解析の手段とした。

第 3 章では、 Ag_nM^- と O_2 との反応について反応経路と生成物の解析を行い、反応物クラスター

のフラグメント化が主な反応経路だった小さなサイズに対して、大きなサイズでは O₂ 付加反応が主過程と見出した。この結果を、小さなサイズでクラスター表面に露出していた添加原子 M が大きなサイズでは内包され、反応サイトが M 原子から Ag 原子へと変化するためと解釈した。このように、反応生成物の分析をクラスターの幾何構造の同定に結びつける成果を上げた。

第4章では、Ag_nM⁻と O₂との反応性を、周期表に沿って元素 M を変えながら、網羅的かつ系統的に調べた。その結果、Sc、Ti、V 添加種では、d 電子を含む 18 電子系 Ag₁₄Sc⁻、Ag₁₃Ti⁻、Ag₁₂V⁻ が反応性極小を示し、新たな安定種を発見した。この時、添加原子の 3d 軌道が非局在化し、クラスター全体に広がった 1S、1P、1D 超原子軌道の形成に寄与することが DFT 計算で示された。一方、Fe、Co、Ni 添加種では、18 電子系 Ag₉Fe⁻、Ag₈Co⁻、Ag₇Ni⁻が高い反応性を示し、安定種ではなかった。DFT 計算の結果、クラスター表面に露出した添加原子に 3d 軌道が局在し、電子構造が開殻であることを示した。以上の結果を正イオン種の先行研究とも比較し、添加原子が内包されると 3d 電子の非局在化が促進されること、その際、3d 軌道も寄与して超原子軌道が形成されること、さらに、超原子軌道が充満し閉殻となる価電子数で安定化学種が形成されることを突き止めた。なお、Cr、Mn 添加種では、半閉殻 3d 軌道の安定性が高く、3d 電子は局在傾向にあると結論した。

第5章では、Ag₈Co⁻を Co が内包された安定種と帰属した先行研究との矛盾の解消に取り組んだ。この先行研究はクラスターを高い対称性に限定して光電子スペクトルを解析したものだだったが、本研究の DFT 計算では Co が内包されない対称性の低い最安定構造が得られた。この構造に基づいて再解析した結果、光電子スペクトルをむしろ良く再現できることを突き止めた。このようにして最新の DFT 計算で既報の解釈を修正し、Ag₈Co⁻の 3d 電子が局在性であること改めて確認した。

第6章では光電子イメージング分光に取り組み、反応実験と DFT 計算で議論したクラスターの安定性や電子構造を、さらに裏付ける成果を上げた。とりわけ、19 電子系 Ag₁₅Sc⁻から放出される光電子の角度分布がレーザーの偏光方向に著しく偏った p 波の特徴を示すことを見出し、始状態が s 型軌道であること、つまり理論が予想する 2S 超原子軌道を実験的に明示した。さらに、光電子のエネルギースペクトルから、18 電子系 Ag₁₄Sc⁻の電子束縛エネルギー (Electron Binding Energy: EBE) が、17 電子系 Ag₁₃Sc⁻や 19 電子系 Ag₁₅Sc⁻よりも大きいことを見出した。このように EBE が 18 電子系で最大となることが Ti および V 添加種でも明らかになり、反応性ばかりでなく軌道エネルギーの観点からも 18 電子系の安定性を実証した。

第7章に本研究のまとめと展望が述べられている。遷移金属添加 Ag クラスターの負イオン種 Ag_nM⁻について反応性と超原子軌道の実測・解析を行い、18 電子閉殻構造の形成による安定化学種 Ag₁₄Sc⁻、Ag₁₃Ti⁻、Ag₁₂V⁻を新たに発見したとともに、余剰電子が占める超原子軌道の可視化を行った。また、これら安定種形成の原理について、正イオン種 Ag_nM⁺に関する先行研究の知見と合わせて、添加原子の内包構造が 3d 電子の非局在化を促進することを明らかにした。化学反応と光電子イメージングとを組み合わせた本研究の方法論が、今後、種々のクラスター種に適用され、電子構造・幾何構造の実測を基盤として、特異な化学的・物理的性質の起源が解明されると期待される。

以上のように、南川賢人氏は、遷移金属原子を添加した銀クラスターを研究対象として電子構造・幾何構造の解明に取り組み、複数の未知の安定化学種を発見したとともに、それらの安定性を支配する電子則およびその適用条件を明らかにし、物性化学におけるサイズ効果の研究に新たな知見を加えた。これらの成果は、究極の微小物質を扱う次世代のナノ物質科学の物理化学基盤の一つに位置づけられ、極めて学術的意義の高い研究成果である。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。