

氏名・（本籍）	藤 間 信 久（静岡県）
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博甲第 4 1 号
学位授与の日付	平成元年 3 月 2 2 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当 電子科学研究科 電子材料科学専攻
学位論文題目	貴金属マイクロクラスターの電子状態の殻構造と遷移金属マイクロクラスターの磁気異常性
論文審査委員	(委員長) 教授 小 林 純 一 教授 横 井 弘 教授 山 口 豪 助教授 宮 尾 正 大 助教授 石 川 賢 司

論 文 内 容 の 要 旨

10~10³ 個程度の原子から成るマイクロクラスターの物性研究は、固体物理学と分子科学の中間に位置する新しい分野として注目され、クラスタービームなどの実験技術の進歩や計算機の能力向上にともない、実験的にも理論的にも、この十年位の間に急速に発展しつつある。このうち、貴金属クラスターにおいては、特定のサイズ（魔法数）をもつクラスターが他のクラスターに比べて相対的に安定であり、殻模型が成立していることが実験的に認められている。ところが、貴金属結晶のバンド計算によると、価電子準位には d 軌道が横たわっているため、貴金属では、価電子を単に自由電子と見なすことは難しく、なぜ、殻模型のような簡単なポテンシャル中の一電子模型が成立しているのかが、マイクロクラスター研究者の間で論議になっていた。

そこで、本研究では、第一に、貴金属クラスターにおいて殻模型が成立することを理論的に裏付けることを目的として、貴金属クラスターのうち、計算可能な Cu クラスターに着目し、DV-X α -LCAO法を用いて、Cu₄~Cu₁₉ クラスターの電子状態の計算を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 価電子準位は、3 d 原子軌道成分を 90% 以上含む準位（3 d 準位）と、3 d 軌道成分は僅かで、4 s 原子軌道成分が支配的な準位（4 s 準位）に分けられる。
- (2) 3 d 準位は、エネルギー的には、0.1 原子単位程度の幅の中に密に分布し、空間的には、クラ

スターを構成する原子付近に局在している。

(3) 4s準位は、エネルギー的には、いくつかのグループを形成し、離散的に分布している。また、空間的には、3d準位とは対称的に、クラスター全体に広がっている。最高被占有準位(HOMO)は4s準位である。

(4) 4s準位の各グループは、殻模型の準位とよく対応が付き、軌道の空間分布からみても、4s準位のみ注目すれば、Cuクラスターにおいては、殻模型がおおむね成り立っている。

従って、Cu原子の価電子(自由原子では $3d^{10}4s^1$)のうち、1原子あたり1個の価電子を考え、HOMOにおいて、殻模型に対応する4s準位グループに、これらの電子がいっぱい詰まったときが安定な状態となる。このことにより、Cuクラスターでの魔法数の起源が説明できる。原子付近に局在した3d電子は魔法数に寄与しない。上記の結果は、3d-4s, 4d-5s, 5d-6s電子間相互作用の類似性から、AgおよびAuクラスターにもあてはまるものと考えられるので、貴金属クラスターにおいては殻模型が成立することが理論的に解明された。

一方、遷移金属では、一般に、フェルミ準位はd軌道上にあるので、貴金属クラスターで見られるような魔法数での安定化は、遷移金属クラスターにおいては起こらない。従って、これまでは実験があまり行われておらず、特に新しい物性についての報告はなされていない。しかしながら、貴金属も遷移金属も、金属結合している以上、結合に寄与しているs電子の振舞いはかなり似ているはずであるから、遷移金属クラスターでも、s電子準位が殻構造をもつ可能性はある。さらに、強磁性遷移金属においては、局在モーメントが存在することから、3d軌道は局在していると考えられるので、強磁性遷移金属クラスターにおいても、d軌道を起源とする磁性などに、マイクロクラスター特有の性質が現れることは十分に期待できる。

本研究では、第二に、遷移金属クラスターにおける殻構造を明らかにするとともに、その磁性に殻構造による特異性が現れうるかどうかを理論的に検討することを目的として、周期表でCuの左隣りにあるNi₄~Ni₁₀クラスターの電子状態を、スピン分極DV-X α -LCAO法を用いて計算した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) Niクラスターにおいても、Cuクラスターと同様、価電子準位は、空間的に、原子付近に局在すると3d準位と、クラスター全体に広がる4s準位に分けられる。

(2) 4s準位は、エネルギー的に、いくつかのグループをつくり、各グループは、それぞれ殻模型の準位に対応付けられる。これらのグループは、クラスターサイズが大きくなるにつれて、エネルギー位置があまり変化しない3d準位の部分を飛び越えるように、下がっていく。

(3) 3d準位はHOMO付近に密に分布し、Ni原子1個あたりの価電子数が10であるので、3d準位よりも下にある4s準位の状態数の分だけ、3d準位上にホールができる。

(4) 4s準位は殻構造を持つので、この3dホールの数は魔法数になり、これにより生じるクラスターの磁気モーメントにも魔法数に相当したものが現れる。実際、スピン分極法による計算からは、N=4, 6で $2\mu_B$, N=8, 13, 14で $8\mu_B$, N=19で $12\mu_B$ の正味の磁気モーメントが得られ、ほぼ魔法数と一致することが明らかになった。

したがって、Niクラスターにおいては、魔法数クラスターの安定化の代わりに、磁気モーメントのサイズ依存性に魔法数に対応する不連続性が現れることが予想される。この磁気異常性は4s準位が殻構造をもつ遷移金属マイクロクラスター特有のものであり、一般に、強磁性遷移金属クラスターの磁性においては、上に述べたようなサイズ依存性が期待できる。