

審査の結果の要旨

氏名 山村 仁

本論文は、同じ 13 族に属するアルミニウム (Al) とボロン (B) のクラスターの電子構造を第一原理分子軌道計算することにより、水素数による化学結合および安定構造の違いの起源を明らかにし、Woods-Saxon モデルが金属結合の判定に良いことを確かめ、Al クラスターの水素吸蔵性能の評価や、水素化 Al クラスターの実験的作製に向けた調査を行ったものである。本論文は、6 章からなる。

第 1 章は、序論であり、研究の背景として、クラスターに関する既知の事実を紹介している。金属クラスターのマジックナンバーが Woods-Saxon モデルで良く説明できること、シリコン (Si) クラスターが水素化すればダイヤモンド構造だが、水素化しないと金属結合的なコンパクト構造になること、Al クラスターや B クラスターは水素化すると中心に原子の無い正 20 面体構造だが、水素化しないと前者は中心に原子のある正 20 面体構造に、後者は三角格子の平面構造になることが述べられている。また、Al クラスターの水素吸蔵材料としての可能性と、金属クラスターを保持するための方法としての有機金属構造体 (MOF) と、本研究で検討する四重極イオントラップ (EQSIT) 法が紹介されている。以上のことから、本研究の目的は、水素化 Al と B クラスターの結合性や安定構造の違いの起源を明らかにし、Woods-Saxon モデルによる金属結合判定の有効性を検証し、Al クラスターの水素吸蔵材料としての可能性や水素化 Al クラスターの実験的作製について検討することとしている。

第 2 章は、第一原理分子軌道計算により、水素化 Al と B クラスターの安定構造の起源を議論し、Woods-Saxon モデルとの比較やモデルの最適化により金属結合性の判定について論じている。まず、使用したプログラムの Gaussian の機能について説明し、水素化 Al クラスターにも、過去の研究で水素化 B クラスターの構造最適化に用いられた B3LYP を用いることにした理由が述べられている。次に、具体的な計算方法について説明してから、純 Al、B、Si のクラスター、および、それぞれを水素化したクラスターの価電子軌道のクラスターサイズ依存性を議論している。

全ての場合に、最高エネルギー占有軌道 (HOMO) が結合軌道の場合に安定構造、反結合軌道の場合に不安定構造になる。純 Al と B の 13 原子クラスター (Al_{13} と B_{13}) では、B に比べて Al の最安定なクラスターサイズが大きいため、結合軌道と反結合軌道の入れ替わりが起こり、正 20 面体構造では Al が、平面構造では B が安定になることを明らかにした。さらに、 Al_{13} と B_{13} の正 20 面体構造の価電子軌道のクラスターサイズ依存性は、エネルギーとサイズを規格化すると、ほぼ重なり、最外殻の s 軌道のエネルギーとサイズの比でほぼ決まっている。ところが、最安定クラスターサイズは Al が B より大きく、内殻の p 軌道の有無で決まる最外殻の p 軌道のサイズの影響を受けていることを明らかにした。

各クラスターの最安定サイズでの価電子軌道のエネルギーの順番と、Woods-Saxon モデルにおける軌道の順番を比較することにより、金属結合的であると考えられる Al_{13} の正 20 面体構造と Si_{10} のコンパクト構造では順番が一致しているのに対して、共有結合的な $\text{Al}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ や $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ の正 20 面体構造と $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ のダイヤモンド構造では順番が一部で入れ替わることを明らかにした。さらに、Woods-Saxon モデルのパラメーターを最適化すると、ポテンシャルのサイズや形が現実的になることを確認している。以上から、クラスターに対する自由電子近似と考えられる Woods-Saxon モデルによって、クラスターの金属結合を評価できることを示した。

第 3 章は、前章と同じ第一原理分子軌道計算により、水素数による構造の変化について議論している。B 原子のクラスターにおける過去の結果と同様に、水素数が少ないと金属結合的で、多いと共有結合的になることを示した。

第 4 章は、Al と Mg のクラスターについて、前二章と同じ第一原理分子軌道計算により、水素脱着時のギブスエネルギー変化を計算し、水素吸蔵性能を評価している。

第 5 章は、水素化 B クラスターの実験的作製に成功した EQSIT を用いた、水素化 Al クラスターの作製可能性について調査している。

第 6 章は、結論であり、本研究の総括である。

なお、第 2 章、第 3 章、第 5 章は、大石佑治、桂ゆかり、木村薫、内田紀之、金山敏彦、等との、第 4 章は、山崎翔平、桂ゆかり、木村薫、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって計算、実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士 (科学) の学位請求論文として合格と認められる。

以上 1,997 字