

# 論文審査の結果の要旨

氏名 富原 良平

本論文は、金属クラスターと酸素の反応及び反応生成物である金属酸化物クラスターに関する研究成果をまとめたものであり、全4章から構成されている。第1章では研究の背景と目的、第2章ではコバルトクラスター負イオン ( $\text{Co}_n^-$ ) と酸素の反応生成物の質量分析・光電子分光・DFT 計算による解析、第3章ではイリジウムクラスター負イオン ( $\text{Ir}_n^-$ ) と酸素の反応生成物の質量分析・イオン移動度分析・理論計算による解析、第4章では総括と展望について述べている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本論文の背景と研究目的が述べられている。金属クラスターは離散的な電子準位に由来するサイズ特異な性質を示すことから、新たな機能性材料や触媒の機能中心として注目を集めている。金属クラスターと酸素の反応は、金属クラスターによる触媒的酸化反応における酸素分子の活性化プロセスのモデル反応であると考えられ、これまで盛んに調べられてきた。金属クラスターの酸素との反応性や酸素の結合様式は金属元素種や構成原子数に依存し、また多段階の酸化プロセスが進行する場合には特定の組成の金属酸化物クラスターが安定種として生成することが報告されている。本論文では、触媒的酸化反応中の金属クラスターについて基礎的な知見を得ることを目的に、酸素による金属クラスターの酸化反応の初期過程において、どのような組成や構造が生じるかを解明することを目指している。

第2章では、真空中に孤立したコバルトクラスター負イオン  $\text{Co}_n^-$  と  $\text{O}_2$  の化学反応について述べられている。質量分析・負イオン光電子分光・密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、 $\text{Co}_n^-$  の酸化初期過程で生じる魔法組成とその起源について考察した。導入酸素量を変化させながら  $\text{Co}_n^-$  の酸化反応生成物を観測したところ、質量スペクトル中にはバルク酸化物様組成まで完全に酸化されたものに加えて2種類の魔法組成系列が観測された。DFT 計算により、Co コアの bridge/hollow サイトに酸素が逐次的に結合した構造が得られ、Co コア表面が完全に酸化された組成が魔法組成となったことが示唆された。また、光電子分光測定により、もう一方の魔法組成では電子親和力の増加量が周囲のサイズに比べ

多いことから、クラスター生成時の余剰熱による熱電子脱離反応が起こりにくい安定なアニオン種が強く観測されたことが示唆された。

第3章では、真空中に孤立したイリジウムクラスター負イオン  $\text{Ir}_n^-$  と  $\text{O}_2$  の反応について述べられている。質量分析・イオン移動度分析・理論計算を用いて、 $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  ( $n = 4-8, m = 0-15$ ) の幾何構造について議論した。イオン移動度測定で得られた衝突断面積 (CCS) と理論計算から得られた CCS を比較することで、 $\text{Ir}_n^-$  は立方体様の構造をとること、 $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  では Ir コアに対して酸素原子がターミナルサイトへと結合することが明らかになった。また、 $\text{Ir}_8\text{O}_m^-$  の場合、 $m = 11$  において CCS の急激な減少が観測され、酸素の結合サイトがターミナルサイトから架橋サイトへ転換したことで構造が大きく変化したことが明らかになった。

第4章では、第2・3章の総括と結果の比較、および得られた知見に基づいた金属酸化物クラスター研究の展望が述べられている。

以上のように、本論文では分子線実験と理論計算を組み合わせ、Co と Ir の酸化物クラスターの安定組成と幾何構造が大きく異なることを明らかにした。特にこれまでにほとんど研究例のない Ir クラスターについて、酸化の初期段階における優先的な結合サイトを同定し、酸化の進行に伴う劇的な構造変化を見出したことは特筆に値する。これらの一連の研究成果は、酸素存在下での金属クラスターの安定構造に関する知見を与えるのみならず、酸化触媒作用の理解に資する成果である。なお、本論文は佃達哉・小安喜一郎・美齊津文典・大下慶次郎・中野元善・永田利明・Jenna Wu との共同研究であるが、本論文提出者が主体となって実験・解析および考察を進めた研究であり、その寄与は十分であると判断される。また、第2章の内容については、本論文提出者を筆頭著者として *J. Phys. Chem. C* 誌に公表済みである。

以上により、博士 (理学) の学位を授与できるものと認める。