

# 論文審査の結果の要旨

氏名 平田 圭祐

本論文は全 4 章からなり、第 1 章では研究の背景と目的、第 2 章ではチオラート(RS)で保護された金属クラスター $[M_{25}(SR)_{18}]^-$  ( $M = Au, Ag$ )の光電子分光、第 3 章ではホスフィンで保護された金クラスター $[PdAu_8(PPh_3)_8]^{2+}$ と $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ のイオン移動度質量分析、第 4 章では総括と展望について、それぞれ述べている。

第 1 章では、研究の背景と目的を述べている。有機配位子で保護された金クラスターは、サイズ特異的な物性と構造との相関を明らかにするための理想的な系である。従来、配位子保護金クラスターの幾何・電子構造は単結晶 X 線構造解析、吸収分光法、ボルタンメトリー等によって調べられてきた。しかし、真空中に孤立させた状態で評価することにより、溶媒による摂動を排除したクラスター固有の構造情報を得ることができるものと期待できる。具体的には、光電子分光を用いることで真空準位を基準として占有軌道のエネルギー準位を測定することで、電子親和力を決定することができる。また、イオン移動度質量分析法では、クラスターの衝突断面積を決定することで、有機配位子の構造をも含めた立体構造に関する知見が得られる。本研究では、化学的に合成した配位子保護貨幣金属クラスターを真空中に孤立化させ、その電子構造と立体構造を光電子分光法・イオン移動度質量分析法を用いて評価した。

第 2 章では、気相中に孤立した $[M_{25}(SR)_{18}]^-$  ( $M = Au, Ag$ )の負イオン光電子分光について述べている。355nm における $[M_{25}(SR)_{18}]^-$ の光電子スペクトルには、超原子軌道 1P からの電子脱離と、金属原子に局在化した d 軌道からの電子脱離に由来する二本のバンドが現れた。1P バンドの立ち上がりとピークトップのエネルギーから $[Au_{25}(SR)_{18}]^0$ の断熱電子親和力(AEA)と $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ の垂直脱離エネルギー(VDE)を決定した。AEA と VDE の実験値が密度汎関数理論 (DFT) 計算による予測値よりも小さかったことから、DFT 計算で開殻系の $[Au_{25}(SR)_{18}]^0$ のエネルギーが過大評価されている可能性が示唆された。266 nm の脱離レーザーを用いたときには、直接電子脱離がほとんど観測されず、電子励起状態を経由した熱電子脱離が支配的に進行することを見出した。

第3章では、気相中に孤立した $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ と $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ のイオン移動度質量分析(IMMS)について述べている。エレクトロスプレーイオン化(ESI)法により $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ と $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ を気相中に取りだし、IMMS法によって各異性体の衝突断面積を決定した。また、緩衝気体との衝突により衝突断面積が大きい異性体から小さい異性体へ構造変化が起こることを見出した。この結果から、ESI法により気相中に取り出された $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (または $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ )は溶液中の構造を反映して配位子が乱雑に並んだ構造をしており、衝突異性化により配位子が密にパッキングした構造に変化するものと結論した。

第4章では、第2、3章の総括と、光電子分光法をはじめとする真空中での分析手法を配位子保護貨幣金属クラスターに展開する可能性が述べられている。

以上のように、本論文では配位子保護貨幣金属クラスターの光誘起過程と衝突誘起過程を光電子分光法とイオン移動度質量分析法を用いて明らかにした。とりわけ $\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}$ の断熱電子親和力を光電子分光により初めて決定し、光誘起熱電子放出過程を見出すなど、クラスター化学・気相分光分野への顕著な貢献が認められる。なお、第2章は佃達哉博士、小安喜一郎博士、山添誠司博士、永田敬博士、中西隆造博士、東俊行博士、大下慶次郎博士、高野慎二郎博士、村松悟博士、山下恵史朗氏、北澤啓和博士、林峻氏、Kuenhee Kim氏、中村勝之介氏との共同研究、第3章は佃達哉博士、Thalappil Pradeep博士、小安喜一郎博士、高野慎二郎博士、Abhijit Nag氏、Papri Chakraborty氏との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって進めた研究であり、その寄与は十分であると判断される。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。