

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山口 雅人

本学位論文は全 8 章で構成されており、貴金属クラスターと気相小分子との反応性と、反応に関連するクラスターの幾何構造について報告している。

第 1 章は本学位論文の研究背景について述べている。世界経済の発展に伴って、経済活動に由来する有毒ガスの排出が増加し、中でも窒素酸化物(NO_x)は呼吸器系疾患を引き起こすことが知られている。このため不均一触媒を用いた有害ガスの分解は不可欠なプロセスであり、三元触媒のような排ガス浄化触媒が用いられている。これらの有用な触媒は貴金属を含んだものが多く、価格や可採埋蔵量の面から触媒サイクルの効率化や代替手法の確立が強く求められている。原子や分子が数個から数百個集まった粒子群をクラスターと呼び、金属クラスターはこれら不均一ナノ触媒の活性点のモデル系として研究されている。本論文では触媒として用いられる貴金属を用いたクラスターに着目し、小分子との反応性と反応機構について新たな知見を得ることを目的としている。

第 2 章では、金負イオンクラスター(Au_n^-)と酸素(O_2)が反応することにより生成する金酸化物クラスターについて報告している。気相昇温脱離法により、加熱された金属酸化物クラスターからの酸素分子脱離を観測し、この分子脱離の活性化エネルギーを求めた。実験で求められた活性化エネルギーは量子化学計算による結果と同様のサイズ依存性を示したが、量子化学計算の結果は全体的に高い値となった。金酸化物における酸素の吸着形態とその反応は CO 酸化反応のような触媒反応において重要であり、実験的に活性化エネルギーを与えたことは意義深いと考えられる。

第 3 章では、酸化剤に N_2O を用いて生成した金酸化物クラスターの挙動について報告している。金酸化物クラスターは昇温脱離に対する熱応答が O_2 を用いた場合の金酸化物クラスターと異なっており、構造異性体が生成されたと結論づけた。これらの幾何構造の差は量子化学計算の結果と組み合わせることで考察されており、 O_2 を酸化剤に用いた際は分子吸着が起こるのに対し、 N_2O の使用は逐次的に酸素原子を供給することにより最安定構造である解離的 O_2 を持つ吸着形態となることを示した。

第 4 章では、金窒素酸化物クラスターに関する研究を報告している。 Au_4^- に対して NO 、もしくは NO_2 を用いた金窒素酸化物クラスターの生成について、反応速度と熱的安定性を評価し、その吸着形態を不均化反応と関連付けて考察を行った。

第 5 章では第 4 章の結果を踏まえて、金窒素酸化物クラスター、 Au_4NO^- 、 $\text{Au}_4\text{N}_2\text{O}_2^-$ 、 Au_4NO_2^- の構造について、赤外分光による振動解析に基づいて議論している。その結果、 NO の不均化反応に関連する金窒素酸化物の構造は、 NO が分子的に吸着したものであることを明らかにした。

第 6 章ではロジウムとタンタルからなる合金クラスターに対する NO の吸着形態について議論している。赤外分光法により Rh_nTa^+ に対して NO が解離的に吸着することが示された。 Rh 単体のクラスターでは NO を分子的に吸着することが知られている一方、 Ta をドーブした合金クラスターでは高い NO 解離性能を持つことが明確に示された。さらに、 NO 解離反応の反応経路が量子化学計算の結果に基づいて議論され

ている。

第 7 章では、イリジウムクラスターに対する NO の吸着形態について報告している。Ir は Rh、もしくは RhTa 合金クラスターの場合とは異なり、分子吸着、解離吸着の NO が構造異性体として共存することを明らかにした。一連の実験研究を踏まえて、NO の解離性の起源として、クラスターの酸素原子親和性に着目し、NO の解離吸着割合と強い相関があることを示した。

第 8 章は本論文のまとめであり、金酸化物での異性体の生成や第 IX 族クラスターの NO 分解性について総括し、今後の展望を示している。

以上のように、山口雅人氏は貴金属クラスターと小分子との反応と、反応に関与するクラスターの幾何構造に関して深い考察を行った。金酸化物における酸素の吸着形態や IX 族クラスターにおける NO の吸着形態は、クラスターを用いた触媒反応のモデル化において反応性の支配要因と考えられ、吸着形態の制御を志向した本研究の学術意義は極めて高いと考えられる。なお、本論文第 2 章は宮島謙、真船文隆との共同研究、第 3, 4 章は真船文隆との共同研究、第 6 章は工藤聡、宮島謙, Olga V. Lushchikova, Joost M. Bakker, 真船文隆との共同研究、第 7 章は張宇飛, 工藤聡, 小山航平, Olga V. Lushchikova, Joost M. Bakker, 真船文隆との共同研究として、既に学術雑誌に出版されたものであるが、論文提出者である山口雅人氏が主体となって実験、解析、計算を行ったものあり、その寄与は十分であると判断する。

したがって、本審査委員会は山口雅人氏に博士(学術)の学位を授与するにふさわしいものと認定する。