論文審査の結果の要旨

氏名　渡辺 智美

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 章ではアルミニウムクラスター負イオンと酸素分子の気相反応、第 3 章では Al_{13} と電子供与性の配位子との相互作用、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、研究の背景と目的について述べている。金属クラスターはバルク金属とは異なる性質を示すため、機能性物質の構成単位として期待されている。これまでに、金や銀を中心にさまざまな金属クラスターが合成され、特異的な物性が報告されてきた。安価で豊富なアルミニウムを用いたクラスターは元素戦略の観点から重要なターゲットであるが、空気中で不安定であることが開発の大きな障害となっている。渡辺氏は、代表的な魔法数クラスターAl_{13}^-が幾何的・電子的・化学的に極めて安定であることに着目し、正二十面体 Al_{13} ユニットを構成単位とする安定クラスターの合成に向けた検討を行った。

第 2 章では、アルミニウムクラスター負イオンと高圧の酸素分子との気相反応について述べている。飛行時間型質量分析計を用いて反応前後の生成物を比較した。これまでに報告されている単一衝突条件下と同様に、高圧の多重衝突条件下においても Al_{13}^-が酸素に対して安定であることを確認した。また、反応生成物としてアルミニウム酸化物クラスター負イオンの検出に成功し、なかでも $Al_{14}O^-$と $Al_{15}O_2^-$が特異的に安定であることを見出した。負イオン光電子分光測定と密度汎関数法を用いた構造最適化計算の結果から、$Al_{14}O^-$と $Al_{15}O_2^-$が正二十面体 Al_{13} に OAl が 1 つあるいは 2 つ結合した構造であることを示した。また、これらのイオンがアルミニウムクラスターの燃焼反応の中間体であり、Al_{13} に由来する幾何的な安定性と高圧による効果的な冷却のために生成したと結論した。

第 3 章では、Al_{13} と配位子の相互作用について述べている。密度汎関数法を用いた構造最適化計算を行い、結合エネルギーと電荷移動量を見積もった。カルボニル基を含む様々な配位子において、カルボニル酸素から Al_{13} へ化学結合することで大きな結合エネルギーが得られることを明らかにし、ほとんどの配位子において Al_{13} へ部分的な電荷移動が起きていることも確認した。また、エチ

ルピロリドン (EP) を Al_{13} へ逐次的に結合させていき、$Al_{13}(EP)_3$ では EP から Al_{13} への電荷移動量がほぼ−1 となることを、$Al_{13}(EP)_4$ では最安定構造の結合様式が変化することを見出した。一方、$Al_{13}(EP)_3$ のスピン密度解析では Al_{13} が電子的に閉殻化されていないことを示している。配位子からの電荷移動により Al_{13} を閉殻化するためには、Al_{13} と配位子のフロンティア軌道が相互作用する必要があると結論した。

第 4 章では、第 2、第 3 章の総括と、本論文で得られた知見をもとにアルミニウムクラスターの化学合成に対する展望が述べられている。

以上のように、本論文では正二十面体 Al_{13} ユニットを含む新たなクラスターの構造と安定性を明らかにした。また、その知見からアルミニウムクラスターの合成に関して新たな指針を示した。なお、本論文は佃達哉教授（第２、３章）および小安喜一郎准教授（第３章）との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、および考察を行ったもので、論文提出者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。