

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 關 浩二

## 序

本論文は4章からなり、第1章は導入の説明、第2章は実験手法に関する説明にあてられている。第3章、4章が実際の実験結果であり、第3章では  $\text{Kr-HCO}^+$  の実験結果、解析、得られた結果の考察が行われており、第4章では  $\text{Ar-HCO}^+$  及び  $\text{Kr-HCO}^+$  について同様の内容の説明があり、その後第3章の結果も含め本論文全体のまとめの議論がなされている。

本論文では、フーリエ変換マイクロ波分光法により電荷を持つイオン錯体の分光を行い、錯体の構造、分子間相互作用に関して得られた新しい知見に関して議論している。安定な中性分子どうしの分子錯体の構造や分子間相互作用に関しては、近年のフーリエ変換マイクロ波分光法などの発展により、多くの実験データが集積され、詳細な議論が行われるようになってきている。これに対して電荷を持つ分子イオンを含む分子錯体は、このような錯体がイオン分子反応の反応中間体として重要視されているにも拘わらず、これまで定量的な実験データが極めて限られていた。近年になって、パルス放電ノズルを組み合わせた超音速ジェット法により稀ガスと陽子付加イオンである  $\text{HCO}^+$  の錯体、 $\text{Ar-HCO}^+$  のフーリエ変換マイクロ波分光が行われ、新しい可能性が開けてきた。論文請求者は、この研究成果を受け、同様の系の更に系統的な研究を目指した。

稀ガスと陽子付加イオンの分子錯体は、 $\text{RgH}^+ + (\text{分子}) - \text{Rg} + (\text{分子})^+$  の反応の反応中間体であり、この反応は稀ガス及び(分子)の相対的な陽子親和度で反応エネルギーが支配される。そのため、イオン錯体の構造、分子間ポテンシャルが稀ガス及び相手の分子の陽子親和度を系統的に変化させることでどのように変化していくかに大きな興味もたれる。論文請求者は、稀ガスを Ar からより陽子親和度の大きな Kr に変化させた  $\text{Kr-HCO}^+$ 、および相手となる分子を CO からより陽子親和度が小さく稀ガスに近い  $\text{N}_2$  に変化させた系を取り上げ、それらのマイクロ波分光を行い、詳細な分子構造を求めると共に、これらの系の分子間相互作用に関し検討を行い、実際に陽子親和度の変化とともに構造や、分子間相互作用が系統的に変化していることを実証することを目指した。第1章ではこのような問題の位置付け、先行する研究のレビューを行っている。第2章で説明した実験装置は、基本的には先行する研究に使用したものであるが、更に多様な系に適用するために装置に様々な改良を施しており、その説明にあてられている。その一つが電荷を持つ分子種を中性分子から区別するためのコイルの設置であり、これにより効率的にイオン種を分別することができるようになった。また、もう一つの点としては、窒素原子を含む錯体の場合に問題になる複雑な超微細相互作用分裂を分解能よく分離するための超音速ビームの生成方法の改良が挙げられる。

このように改良を施した装置により、第3、4章で実際の分光結果を示している。そのうち第3章では既報の Ar-HCO<sup>+</sup> の系の稀ガスを Kr に替えた系である Kr-HCO<sup>+</sup> の結果について述べている。これらの系では共に CO 分子の陽子親和度が稀ガスより大きいためイオン錯体は、HCO<sup>+</sup> イオンに Ar が付加した形を取るが、Kr の方が Ar より陽子親和度が大きいため稀ガスと分子イオンの分子間相互作用は、Kr-HCO<sup>+</sup> の方が大きくなることが期待される。本研究ではこの系の様々な同位体種の分光を行うことで実際に結合が強くなっていることが確認された。

第4章では、相手の分子を CO から N<sub>2</sub> に替えた系である Ar-HN<sub>2</sub><sup>+</sup> および Kr-HN<sub>2</sub><sup>+</sup> の系を論じている。これらの系の場合、N<sub>2</sub> の陽子親和度が CO のそれに比べかなり小さくなるため稀ガスとの相互作用がかなり強くなり、錯体の構造にも大きな変化が生じることが期待される。実際、稀ガスと陽子との結合距離が CO を含む錯体の場合に比べ 0.2Å 以上短くなっていることが確認された。また、窒素を含む分子錯体では窒素核に起因する超微細分裂が期待され、その解析から錯体形成に伴う電子構造の変化に関する情報が得られる。本研究で論文請求者は、超微細分裂により信号強度が格段に弱くなっているにも拘わらず、注意深い解析により超微細分裂定数を決定することができた。決定した定数を Ar とより陽子親和度の大きな Kr の系に対し比較することにより、実際に相手の稀ガスの陽子親和度の増大がより大きな電子構造の変化を生じていることを見出した。

このように本研究は、先行する研究である Ar-HCO<sup>+</sup> のフーリエ変換マイクロ波分光を更に発展させ、(稀ガス) - (陽子付加分子イオン) に関する系統的な結果を得たものであり、その学術的な価値は高いと評価できる。

## 結び

なお、本論文中の第3、4章の一部は、遠藤泰樹、住吉英吉氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となり実験、解析、考察を行ったものであり、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(学術)の学位請求論文として合格と認められる。