

論文審査の結果の要旨

氏名 半村 哲

数個から 1000 個程度の金属原子で構成される金属クラスターは、幾何構造や電子構造が構成原子数（サイズ）により大きく変化する。金属クラスターのサイズ特異的な反応性の研究は、サイズ効果の本質を理解し高い反応速度や選択性を持つクラスター触媒を開発するために重要な貢献を成す。本論文提出者は、遷移金属クラスターイオンと基本的な分子との気相における衝突反応を取り上げ、反応断面積のサイズ変化や水素などの異原子を導入したときの反応性の変化を観測し、密度汎関数計算および統計的なモデルを適用してそれら実験結果を解析し、反応機構とサイズ依存性の起源を明らかにした。本論文は 8 章よりなる。

第 1 章は、本論文のイントロダクションであり目的と背景を述べている。

第 2 章は、本論文で使用した実験装置について、イオンスパッター型クラスター生成装置、タンデム型四重極質量選別装置、反応室などを備えた反応解析装置などの製作改良を述べている。

第 3 章、第 4 章は、 Ni_n^+ ($n=3-11$) クラスターと CH_3OH および C_6H_6 との一回衝突条件での反応を行い、反応分子捕捉の断面積が双極子間引力により決まり、物理吸着から化学吸着への移行の速度は中間体の持つ内部エネルギーの統計的な再分配過程に支配されると仮定し、衝突理論（RRK 理論）を適用して解析に成功している。これにより、吸着断面積のサイズ依存性が物理吸着から化学吸着へのエネルギー障壁の高さに支配されること、反応断面積のサイズ依存性が Ni_n^+ の d 電子密度のサイズ依存性で説明されることを明らかにした。さらに、 $n=3-5$ では Ni 原子の脱離を伴う吸着による $\text{Ni}_{n-1}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ が、 $n=4-6$ ではベンゼン分解による $\text{Ni}_n(\text{C}_4\text{H}_4)^+$ が生成する新たな反応も見出した。

第 5 章では、 Pt_n^+ ($n=1-4$) クラスターとメタン、エタン、エチレン、アセチレンとの一回衝突反応を調べ、いずれも炭化水素 C_xH_y が吸着し水素分子 1 個が脱離した $\text{Pt}_n(\text{C}_x\text{H}_{y-2})^+$ のみが生ずることを見出した。その結果、反応断面積のサイズ依存性を規定しているのは、 $\text{Pt}_n(\text{H})(\text{C}_x\text{H}_{y-1})^+$ 上で H が移動して分子状水素が形成される過程であることを明らかにした。

第6章は、 Co_n^+ ($n=2-5$) クラスターおよび Co_nH^+ の NO に対する反応性を比較し、異原子がクラスターの反応性に及ぼす影響を調べた結果をまとめている。

2

クラスターに H 原子を導入することにより特定のサイズでのみ反応断面積が増大することを見出した。H 原子導入により解離吸着中間体および生成物がエネルギー的に安定化され、吸熱的であった反応が発熱的に転換するために反応断面積が増大することが原因であると結論した。

第7章では、 Cr_n^+ ($n=1-4$) などのクラスターイオンとエチレンとの反応を調べ、エチレン重合触媒における活性中心に関する知見を得ている。担持クロム酸化物はエチレン重合工業触媒として用いられるが、触媒中の活性中心がどのような形態を取るかについては結論が出ていなかった。本論文では、 $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ の衝突誘起解離実験を行い、密度汎関数計算を併用することにより、 CrOH^+ がエチレン重合活性を持つことを見出し、不均一系工業触媒においても担持された CrOH または CrO が活性中心となることを強く示唆した。

第8章は、本論文全体の結論を述べている。

以上、本論文提出者は、遷移金属クラスターイオンの反応が顕著なサイズ特異性を持つこと、異原子導入によって反応性やサイズ依存性が変化することを見出し、密度汎関数計算および統計的なモデルを適用して反応機構とサイズ依存性の起源を明らかにした。これらの成果は物理化学に貢献するところ大である。なお、本論文の研究は、(株)コンボン研究所において共同研究として行われたものであるが、本論文提出者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本論文提出者の寄与が極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。