OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structure and Reactivity of Small Clusters
Author(s)	井村, 考平
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169123
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	井村考平（いむらこうへい）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 15162 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Structure and Reactivity of Small Clusters （小さなクラスターの構造と反応性）
論文審査委員	（主査） 教授 笠井 俊夫 （副査） 教授 大野 健　教授 山口 兆　教授 海崎 純男

論文内容の要旨

水素結合やファンデアワールス力によって弱く結合したクラスターは、気相と凝縮相の中間的な存在であると考えられている。また、クラスターはその特有な軟らかな構造と特異な反応性を持つことが知られており、反応性と構造の間に存在する関係を究明することは非常に重要である。クラスター研究において重要となってくるのは、用いるクラスターの正確な構成分子の数即ちサイズを同定すること、そして更にクラスター構造を選別することである。しかしながら、中性クラスターのサイズを選別することは、その難しさからこれまで報告されていない。私は、六極電場法をクラスタービームに応用することにより初めて中性クラスターのサイズ・構造選別を可能とした。本論文では、まず六極電場法を水素結合型塩化水素二量体やレーザー蒸発法により合成した有機金属クラスターに応用した。そこから、塩化水素二量体のクラスター内トンネル運動トンネル運動座標に沿った交換対称性がトンネル運動に及ぼす効果について、また合成した有機金属クラスター $Al_1(C_6H_6)_1$ クラスターには二つの構造異性体が存在することを初めて実験的に確認した。更には遷移金属（Ti、V、Ni、Co）ベンゼンクラスターについて金属原子によって双極子モーメントの値は大きく異なり、π結合寄与が大きい前期型遷移金属ベンゼンクラスターの双極子モーメントは、その寄与が小さい後期型より大きくなる事実を明らかにした。

この様に六極電場法をクラスタービームに応用することによりクラスターの構造及び結合について今までは得られなかったさまざまな情報を得ることを可能にした。

次に、本論文では、溶媒効果や化学反応立体効果を分子サイズで詳細に研究するために六極電場でサイズ選別した $(HCl)_2$ と $Ne^*(^3P)$ のペニングイオン化反応で生成する化学種の同定及びその反応機構について、更に緩やかに構造を規定したクラスター内光誘起反応 N_2O-H_2O を相当する二分子反応とそれぞれ比較しクラスター化に伴う反応動力学の全容について研究した。実験結果より、二つの反応は共に比較的短寿命の衝突錯合体を経て反応が進行する事が明らかになった。このことは、多くの場合クラスター反応でクラスター化に伴う生成物の内部状態エネルギー緩和や衝突錯合体の寿命がクラスター自体の寿命より長くなることを示唆する。

クラスターの化学反応は、分子反応とは大きくことなる反応動力学・反応性を示し、今後より詳細な研究を遂行するために六極電場法を用いた中性クラスターサイズ・構造選別法が非常に有用であることを本論文は示す。

論文審査の結果の要旨

中性クラスターのサイズ及び構造を非破壊的に選別することは分子クラスター研究において極めて重要である。井村考平君は、六極電場法を分子クラスタービームに応用することで中性クラスターのサイズ及び構造選別を今回初めて可能にした。具体的には、水素結合型塩化水素二量体、レーザー蒸発法により合成したベンゼンとアルミニウム又はTi、V、Ni、Co遷移金属からなる有機金属クラスターに応用し、それら小さな新規クラスターの電気双極子モーメントを決定し、同時にクラスター構造及び結合様式、クラスター内トンネル運動のダイナミクスを初めて解明した。また塩化水素二量体の準安定励起原子 Ne^* (^3P) によるペニングイオン化反応の生成種の同定と反応機構の解明、N_2O-H_2O クラスター内光誘起反応におけるクラスター化の反応性への効果についても明らかにした。

以上のように本論文は、クラスターの構造と反応性の解明に大きく貢献した。よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。