

氏名	くらもと けい 倉本 圭
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2541号
学位授与の日付	平成17年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成・生物化学専攻
学位論文題目	Theoretical molecular spectroscopy for inner-shell electrons and surface adsorbates (内殻電子と表面吸着分子の理論分子分光学)
論文調査委員	(主査) 教授 中辻 博 教授 榊 茂好 教授 村上 正浩

### 論文内容の要旨

本論文は、分子の内殻イオン化スペクトルの精密な理論的研究、表面吸着分子のスペクトロスコピーに関する研究をまとめたものであり、序章、第1部、第2部からなっている。

序章では、本論文の研究の背景や関連する研究等について触れ、第1部と第2部を要約している。

第1部は4章で構成されており、様々な内殻電子過程に SAC-CI 法を応用し、これらの電子状態やスペクトルを精密に解析した研究について述べている。

第1章では、SAC-CI法を用いて内殻イオン化状態を精密に研究している。まず、多数の分子の C1s および N1s イオン化エネルギーを系統的に計算し、平均誤差 0.11 eV の精度で実験結果を再現することに成功した。この方法が、等核原子をもつ分子の g-u 分裂を正しく記述することを示し、その分裂と原子間距離の相関を定量的に解析した。さらに、この方法を CH<sub>4</sub> 分子と NH<sub>3</sub> 分子の内殻イオン化サテライトスペクトルに応用し、実験スペクトルを精密に再現することに成功し、信頼性の高い帰属を提案した。

第2章では、ホルムアルデヒドの C1s および O1s 内殻イオン化に伴うサテライトスペクトルの研究についてまとめている。高分解能の光電子分光法で観測されたスペクトルを精密に帰属することに成功している。ホルムアルデヒドのサテライトは、主に価電子励起に帰属することができ、リドベルグ励起は強度が小さいことを示した。また、三電子過程の状態が低エネルギー領域に存在することを理論的に示した。

第3章では、CO 分子と N<sub>2</sub> 分子の内殻イオン化状態の研究についてまとめている。CO 分子のサテライトスペクトルでは、複雑なスペクトルを価電子励起およびリドベルグ励起に分類し、それらがともに強度を持つことを示した。また、主ピークに観測される振動スペクトルの精密な解析を行っている。CO 分子では、C1s 状態では CO 距離が短くなり、O1s 状態では伸びることを示し、これらの状態の振動スペクトルの違いを説明した。また、N<sub>2</sub> 分子では、g-u 分裂に付随する振動スペクトルを理論的に示した。

第4章では、Spin-free の相対論的ハミルトニアンに基づく SAC-CI 法を展開し、内殻イオン化状態における相対論の効果について研究している。Si, P, S, Cl の K 殻イオン化では、相対論の効果が 4~9eV 程度あることを示し、相対論の重要性を示した。また、F1s イオン化を系統的に研究し、相対論の効果が 0.5eV 程度あることを示した。これらの研究から、この方法が重原子の内殻イオン化状態の研究に有用であることを示している。

第2部は3章で構成されており、表面と吸着分子の相互作用やその電子状態の理論研究をまとめたものである。Dipped Adcluster Model (DAM) を用いて表面吸着分子系のモデル化を行い、SAC-CI 法を応用することにより、スペクトルと吸着状態の精密な解析を行っている。

第5章では、MgO 表面における NO 分子の吸着について、FT-IR および密度汎関数理論を用いて研究している。3種類の NO 分子の吸着構造が観測され、それらに対応する構造を理論的に予測した。

第6章では、Ni(100) 表面に吸着した CO 分子の光電子スペクトルについて研究している。CO 分子に帰属されるピークが、気相の場合に比べて1~4eV 程度レッドシフトすることを理論的に示し、これが表面から吸着分子への電子移動によることを明らかにした。さらに、表面に吸着した CO 分子の内殻イオン化エネルギーを計算し、その化学シフトが電子移動を反映していることを示した。

第7章では、Pt(111) 表面-NO 分子系の吸着状態やそのスペクトルに関する研究をまとめている。理論的に、three-fold と on-top の2種類の吸着安定構造が存在し、two-fold サイトは準安定であることを示した。これらの吸着状態は、クラスターモデルでは再現できず、DAM が有効であることを示している。また、それらの吸着構造における N-O の振動スペクトルや内殻イオン化エネルギーを計算し、実験で観測されるスペクトルが、これらの2種類の構造のいずれによるものであるのかを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は分子の内殻イオン化スペクトルの精密な理論的研究と、表面吸着分子のスペクトロスコピーに関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 近年、高分解能の高エネルギー分子分光が可能となり、様々な内殻電子過程が観測されている。それらのスペクトルは極めて複雑であり、その解析には理論による正確な情報が必須である。本論文では、SAC-CI 理論に基づいて、内殻電子の様々な電子過程の精密な研究を展開し、多数の分子の内殻イオン化エネルギーを系統的に計算し、極めて高い精度で実験結果を再現することに成功した。
2. 固体表面と吸着分子の相互作用やその電子状態の研究は、表面化学や触媒化学の重要な課題である。理論的には、表面から吸着分子への電子移動や電子相関を精密に記述することが鍵となる。本論文では、Dipped Adcluster Model を用いて表面吸着分子系のモデル化を行い、SAC-CI 法を応用することにより、スペクトルと吸着状態の精密な解析を行った。具体的には、Ni(100) 表面に吸着した CO 分子の光電子スペクトルを研究し、CO 分子に帰属されるピークが気相の場合に比べて1~4eV 程度レッドシフトすることを理論的に示し、これが表面から吸着分子への電子移動によることを明らかにした。次に、Pt(111) 表面-NO 分子系について研究し、理論的に three-fold と on-top の2種類の吸着安定構造が存在し、two-fold サイトは準安定であることを示した。また、それらの吸着構造における N-O の振動スペクトルや内殻イオン化エネルギー等を研究し、実験で観測されるスペクトルが、これらの2種類の構造のいずれによるものであるのかを明らかにした。この研究手法は、金属表面に吸着した吸着分子の同定を行う上で重要な展開をもたらすものであると期待される。

以上、本論文は、SAC-CI 法による分子の内殻イオン化スペクトルの精密な理論的研究と、表面と吸着分子の相互作用やその電子状態に関する理論研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。