

氏 名	もり た ひろ し 森 田 裕 史
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1635 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 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 study on the analysis of dynamical excitation processes on metal complex, cluster and surface (金属錯体, クラスタ, 及び表面における動的励起過程の解析に関する理論的研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 中 辻 博 教 授 生 越 久 靖 教 授 吉 田 潤 一
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、金属錯体、クラスタ、及び表面における励起反応過程の電子的機構、及び、励起分子の電子状態の解析法に関する理論的研究をまとめたものであり、4部7章からなっている。

第1部では、アルカリ金属表面へのハロゲン分子の吸着過程でおこる「鉈打ち機構 (harpooning)」という表面からハロゲン分子への長距離電子移行過程と、さらに化学吸着が進んだ段階で起こる表面発光、表面電子放出過程の電子的機構について検討を行っている。本研究では、バルク固体の効果を取り込むことのできる Dipped Adcluster Model (DAM) と、分子の基底、励起、電子移動状態を定量的に記述できる SAC (symmetry adapted cluster)/SAC-CI 法とを組み合わせることで、上記の電子的過程を理論的に詳細に取り扱うことに成功している。harpooning は、バルク金属から endon 構造で表面に近づいてきた Cl_2 への highest-spin coupling による電子移行としてとらえられた。また、表面発光、表面電子放出については、局所的な表面原子から Cl_2 への電子移動とともに起こる量子的な遷移過程としてとらえることができ、実験で得られている発光、電子放出スペクトルにみられる様々なファクターを良く説明する結果が得られている。

第2部では、白金表面上の CO の光刺激脱離のメカニズムを研究している。東京大学物性研の村田らの実験で得られている白金表面上の CO の光刺激脱離の光エネルギー依存性を、理論的に検討している。CO の光刺激脱離は、断熱ポテンシャルカーブではなく、その中から同じ性質の励起状態を選び結んだ非断熱ポテンシャルカーブによって説明され、反応の非断熱性が示唆される。Antoniewicz によって指摘されている鏡像力による脱離はその力が小さいために難しく、むしろ反発的な非断熱カーブに沿った脱離で進行することが示されている。さらに異なるエネルギー領域に、励起 CO, CO カチオン、基底状態 CO の脱離のチャンネルが存在することを示し、実験で得られている異なる光エネルギーに対応する脱離種の種類を明らかにしている。各脱離チャンネルの反発性は、全て結合性軌道から反結合性軌道の励起で説明

され、この方法は他の光刺激脱離反応にも同様に適用できることを示唆している。

第3部では、水素分子と小さな金クラスターとの反応性について検討している。金クラスターへの水素分子吸着は、水素分子の分極が大きくなる構造程、安定化が大きいことが示されている。

第4部では、いくつかの遷移金属錯体の励起状態の電子構造とその解析法の研究について述べている。まず、縮退した軌道間の励起からでてくる複数の励起状態の準位を評価する方法として、Frozen Orbital Analysis (FZO) を提案し、 MoF_6 、 MoOF_4 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ に適用している。縮退軌道間励起による複数の状態のエネルギーを第1次近似で表わすと、状態間の分裂エネルギーは単純な分子積分で表現できる。その分子積分の大小はその式に表われる density や transition density によって評価され、分子軌道の性質からその大小が予測できることを示している。この FZO 法により、 MoF_6 の t_{1u} 軌道から t_{2g} 軌道への励起によるいろいろな励起準位の解析が示されている。配位子から金属への励起が主である MoF_6 と MoOF_4 の励起スペクトルの帰属と、FZO 法を用いた励起状態の準位に対する解析が行なわれている。それらの結果から、ungerade の励起の場合には、最も高い状態が、許容遷移となるという一般則が導かれている。次に、金属から配位子と金属から Rydberg 軌道への励起が主である $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の励起スペクトルの帰属と、それらの状態の FZO 法を用いた解析が行われており、先程示した一般則がこの分子にも当てはまること、3重項励起状態にも FZO が有効であることが示されている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、金属錯体、クラスター、及び表面における励起反応過程の電子的機構及び励起分子の電子状態の解析法についての研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. アルカリ金属表面へのハロゲン分子の吸着過程で起こるハーパーニングと呼ばれる長距離電子ジャンプ、表面化学発光、表面電子放出を、理論的に研究し、これらの現象の詳細な電子的過程を明らかにし、実験で得られているスペクトルをはじめて定量的に説明することに成功した。

2. 白金表面上の一酸化炭素分子の光刺激脱離について研究し、実験で得られている各種の脱離のチャンネルを、幾つかの反発的な非断熱ポテンシャルカーブによって説明した。これらのカーブの反発性は、単純に結合性軌道から反結合性軌道への励起で説明できることから、この方法が広く光刺激脱離の解明に応用できる可能性を示唆している。

3. 金クラスターと水素分子との反応性を研究し、水素分子の分極が生成物の安定構造に大きく寄与していることを示している。

4. 対称性の高い金属錯体に見られる縮退した軌道間の励起による複数の励起状態の準位を、その分子軌道の性質を用いて予測する方法を提案し、この方法をいくつかの金属錯体の二重及び三重縮退軌道間の励起状態に適用して、そのスペクトル準位をうまく説明している。

以上、要するに本論文は、金属錯体、クラスター、及び表面における励起状態あるいは反応過程を明らかにしたいいくつかの理論的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9年2月24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。