

## 論文の内容の要旨

論文題目: 分子の対称性と表面吸着効果に関する研究

氏名: 山川紘一郎

### 1.序論

自然エネルギーへの関心が高まる近年、光触媒反応に代表される表面化学反応を対象とした研究が活発に行われている。一方で、現象論や反応効率の議論のみに終始せず、表面で起きる化学反応の各素過程を、物理的メカニズムから掘り下げた研究が求められている。表面化学反応の微視的解明には、分子の吸着状態、及び相互作用についての詳細な理解という理論的側面と共に、吸着分子の非破壊、高分解能測定という実験的側面の両方が必要不可欠である。筆者は、この両面からの課題克服を試みた。

前者に関しては、筆者は特に分子の持つ対称性に着目し、分子が気相でもつ対称性の考察と共に、その対称性が非断熱効果や表面への吸着によってどのように低下するかということについての考察を行った。

後者に関しては、非破壊、高分解能測定が可能な、フーリエ変換赤外吸収分光(FTIR)に注目した。本研究では、結合音に着目することで、分子の表面に対する重心振動状態の解明を試みた。また、光触媒水分解反応で重要となる水素分子や酸素分子のような等核二原子分子の振動は、赤外吸収を起ささないことが知られている。その一方、イオン結晶表面の電場によって誘起された電気双極子の効果で、水素分子の微弱な赤外吸収を測定したという先行研究がある。そこで、超高真空、極低温において、表面誘導双極子による FTIR 測定システムの構築に着手した。そして、上述した分子の対称性についての理論研究を活かし、誘導吸収 FTIR 測定結果について、新しい視点からの解析を行うことを試みた。

更に、理論的には予測されているが実験による生成が困難とされている新奇物質に着目した。それは、6つの水分子からなる環状水クラスター(環状水ヘキサマー)である。筆者が開発した誘導吸収 FTIR 測定システムを用いて、この新奇物質の生成に取り組んだ。

### 2.理論研究

分子の対称性に関して、以下の考察を独自に行った。

#### 2.1.直線分子における鏡映操作について

系のハミルトニアンを不変に保つ対称操作に伴う変換性により、系の固有状態は分類されることが知られている。直線分子の場合には、分子軸を通る任意の面についての鏡映操作が対称操作として含まれる。そして、分子軸を通る任意の面についての鏡映操作に対して波動関数が不変、もしくは符号が反転する電子項は、それぞれ $\Sigma^+$ 項、 $\Sigma^-$ 項と呼ばれる。し

かし、鏡映操作とそれに伴う変換性については、誤った説明が広くなされている。この現状を踏まえ、筆者は直線分子における鏡映操作について独自の考察を行い、いくつかの新しい結果を見出すことに成功した。具体的には、1電子項は一般に $\Sigma^-$ 項となりえないことを示した。そして、2電子以上の場合に、1電子軌道から $\Sigma^+$ 項および $\Sigma^-$ 項を構成する一般的な方法を導いた。また、関連したテーマである原子における鏡映操作についても考察した。

## 2.2 二原子分子構成原理における Wigner-Witmer 則の導出

原子項の対称性が特定された2つの原子が会合して二原子分子を構成する状況を考える。この時、二原子分子のとりうる電子項の対称性は、元の原子項の対称性から制約を受ける。特に2つの原子が同一で、原子項も同一である場合に生じる制約は、Wigner-Witmer 相関則と呼ばれる。難解として知られる Wigner-Witmer 相関則のより明快な証明は、長きに渡り多くの研究者によって探求されており、筆者もまたその証明を試みた。まず、一般にスピン角運動量  $J$  をもつ等価な2つの  $N$  電子系を考え、その合成系の全スピン角運動量が  $2J, 2J-2, \dots (2J-1, 2J-3, \dots)$  の場合には2つの系の間での  $N$  電子交換に対して全スピン関数は対称(反対称)となることを厳密に示した。そして、この性質を用いることで、Wigner-Witmer 相関則を物理的に明快な方法で導くことに成功した。

## 3. 実験研究と考察

### 3.1 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ上 CO<sub>2</sub> の FTIR 測定

光触媒として注目されている TiO<sub>2</sub> の中でも、特に表面への吸着状態が興味深いナノチューブ構造の TiO<sub>2</sub> を試料に選んだ。吸着子は CO<sub>2</sub> とし、赤外活性な逆対称伸縮振動による赤外吸収を基板温度 81 K で測定することで、吸着サイトの分光、およびナノチューブ表面に対する CO<sub>2</sub> の重心振動状態の解明を行った。

### 3.2 誘導赤外吸収

試料として、NaCl 蒸着膜を作成し、この表面に CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> を吸着させ、FTIR 測定を行った。基板表面は CaF<sub>2</sub>(111)を用いた。NaCl 単結晶をタングステンコイル内に固定し、コイルに通電することで NaCl を加熱し、基板温度 16 K で蒸着を行った。FTIR 測定は試料作成後 *in situ* で行った。各種ガスはガスラインからパルスバルブを用いて曝露した。

図 1(a)に NaCl 蒸着膜上水素分子の FTIR 透過スペクトルを示す。基板温度は 13 K で測定された。水素分子の曝露量が少ない領域では 4097 cm<sup>-1</sup> に1つの吸収ピークが確認されたが、曝露量が増すと 4121 cm<sup>-1</sup> にもう1つの吸収ピークが観測された。文献値との比較から、前者は欠陥サイトに吸着した水素分子に、後者はテラスサイトに吸着した水素分子に各々対応する。図 1(b)は NaCl 蒸着膜上酸素分子の FTIR 透過スペクトルである。基板温度 13 K

で測定され、 $1549\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークが検出された。図 1(c)には、基板温度  $13\text{ K}$  での NaCl 蒸着膜上二酸化炭素分子の FTIR 透過スペクトルを示す。フェルミ共鳴効果に対応して、 $1278\text{ cm}^{-1}$ と  $1384\text{ cm}^{-1}$ に 2 つの吸収ピークが確認された。以上の吸収ピークは、全て気相では赤外不活性な振動モードに対応するものであり、吸着によって生じた誘導双極子に起因する。表面電場によるシュタルク効果の観点から、これら誘導吸収ピークの、気相からの振動数シフトを考察した。

### 3.2 水クラスター生成

基板温度  $13\text{ K}$  で NaCl 蒸着膜に水素分子と水分子を共吸着させ、FTIR 測定を行ったところ、水分子の伸縮振動に由来するブロードな吸収バンドに重なって、いくつかの離散的な吸収ピークが検出されている。文献値との比較より、 $3530\text{ cm}^{-1}$ 、 $3368\text{ cm}^{-1}$ 、 $3230\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークは、各々水分子 3 つ、5 つ、6 つが水素結合によって形成されるクラスターであることがわかった。 $3230\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークに対応する水ヘキサマーは、一般に知られているかご状構造を取っている。一方、 $3335\text{ cm}^{-1}$ に対応する吸収ピークは、環状の水ヘキサマーに対応することが、文献値との比較からわかった。

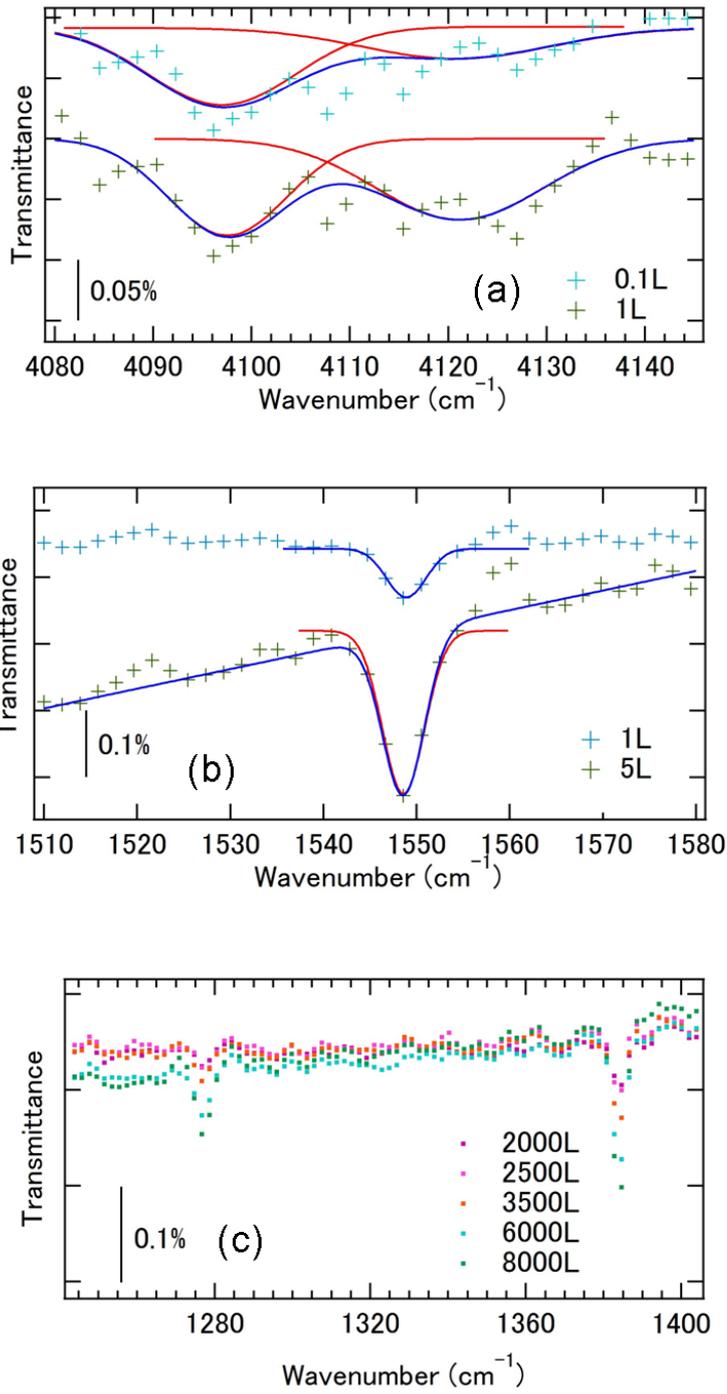


図 1. NaCl 蒸着膜上(a)H<sub>2</sub>、(b)O<sub>2</sub>、(c)CO<sub>2</sub>の FTIR スペクトル。  
基板温度はすべて 13 K。