

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山川紘一郎

本論文は「分子の対称性と表面吸着効果に関する研究」と題し、孤立分子の持つ対称性と分子が表面に吸着する際の対称性の低下という観点から、論文提出者が行った研究の成果をまとめたものである。

論文は5章から成っている。

第1章は序論である。分子と表面吸着全般に関する研究背景を述べた後、本研究の主題である分子の持つ対称性と対称性の低下がもたらす現象に言及し、これを踏まえて研究の具体的な課題設定を行っている。

第2章では、「分子の基底状態、赤外吸収、および表面との相互作用」と題し、分子の固有状態に関する一般的な解説を行っている。電子状態と原子核の運動状態を分離する断熱近似、それに基づく電子状態・核の運動状態の記述、さらに同種粒子を含む分子の固有状態についてまとめた後、本研究で扱う分子の電子状態と振動状態の対称性について述べている。また分子間相互作用・分子と表面の相互作用について、静電力、分極の効果、ファンデルワールス力の点から整理して述べている。

第3章では、「分子の対称性に関する理論考察」と題し、論文提出者が行った理論考察の結果を述べている。3.1は直線分子の持つ鏡映対称操作に関する結果である。直線分子の持つ対称操作として「分子軸を通る任意の面に関する鏡映操作」が存在することを指摘した後、群論に基づき $C_{\infty v}$ の点群に属する直線分子が、 $\Sigma^+$ と $\Sigma^-$ と表される既約表現を持つことを述べている。これらの $\Sigma^+$ と $\Sigma^-$ 表現の、鏡映操作に対する変換性を論じた後、具体的に1電子軌道を用いて電子項の表式を示すとともに、その表式が $\Sigma^+$ と $\Sigma^-$ の基底をなすことを示している。3.2では、分子における鏡映対称性に関する考察結果を原子系に応用し、原子項の分類とそれを用いた選択則の導出を行っている。3.3は、二原子分子の電子項を構成する規則であるWigner-Witmer相関則に関する結果である。まず、 $K$ 点群同士の直積を既約表現に分解すると、対称積と反対称積で表されることを証明した後、2つの原子系の電子交換に対する対称性を考察することで、空間反転対称性とスピン多自由度の関係を整理し、Wigner-Witmer相関則の新たな証明を行い、その物理的意味を議論している。

第4章では、赤外吸収分光を用いて表面吸着分子を実験的に観測し、その吸着状態を議論した結果をまとめている。まず4.1では、実験装置の概要、赤外吸収分光法の原理に続き、本研究で用いたTiO<sub>2</sub>ナノチューブと多孔性NaCl薄膜試料の作製についてまとめている。4.2では実験結果を、また4.3では得られた結果に基づいた考察を述べている。まず初めに、TiO<sub>2</sub>ナノチューブにCO<sub>2</sub>分子を吸着させたときの赤外吸収スペクトルを測定し、 $\sim 2350\text{cm}^{-1}$ に $\alpha_{1-5}$ と名付けた5種類の吸収ピークを、 $3600$ と $3708\text{cm}^{-1}$ に $\alpha_6$ 、 $\alpha_7$ と名付けた2種類の吸収ピークを観測した。このうち、 $\alpha_{1-5}$ がCO<sub>2</sub>の赤外活性な逆対称伸縮振動に、 $\alpha_6$ と $\alpha_7$ は

逆対称伸縮振動とフェルミ共鳴した対称伸縮・変角振動との結合音に帰属されることを述べた後、スペクトルの時間依存性の結果から分子の吸着エネルギーを評価し、さらにCO<sub>2</sub>被覆率依存性を調べることで、 $\alpha 1$ - $\alpha 4$ はTiO<sub>2</sub>表面の異なるサイトに吸着したCO<sub>2</sub>に対応すると結論している。一方、 $\alpha 5$ については、 $\alpha 3$ と $\alpha 5$ の吸収強度比が被覆率に依らず一定であることを示している。この結果に基づき、 $\alpha 5$ がCO<sub>2</sub>逆対称伸縮振動と分子重心振動との結合音であると結論し、重心振動の波数を22cm<sup>-1</sup>と求めている。重心運動の振動モードとしては、表面垂直と平行方向のモードが存在する。吸着サイトとしてC<sub>4v</sub>対称性を仮定すると、対称性の考察から表面垂直方向の振動モードのみが赤外活性になることを考察し、実験で観測された結合音は表面垂直モードであると論じている。続いて多孔性NaCl薄膜へのCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の吸着実験の結果を述べている。まず、CO<sub>2</sub>の逆対称伸縮振動に相当する吸収に着目し、~2340cm<sup>-1</sup>に波数の異なる4つの吸収ピークを観測するとともに、単結晶表面での結果と比較することで薄膜の表面積を評価している。続いて、CO<sub>2</sub>については~1300 cm<sup>-1</sup>にフェルミ共鳴した対称伸縮振動、H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>についてそれぞれ、~4100、~2950、1550 cm<sup>-1</sup>に伸縮振動に対応する吸収ピークを観測した結果を示している。これらはいずれも孤立分子では赤外不活性なモードであり、NaCl表面に吸着することで吸収を示すことを指摘している。さらに、CO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>は、気相の波数に対して~-5cm<sup>-1</sup>シフトしているのに対して、H<sub>2</sub>とD<sub>2</sub>は-20-60cm<sup>-1</sup>シフトしており、シフト量が分子種によって異なることを見いだしている。これらの分子はいずれもNaCl表面に物理吸着していること、NaCl表面には電場が存在すること、を考慮し、上記赤外吸収が表面電場により誘起された誘導双極子に起因すると結論している。さらに、分子種によるシフト量の違いを分子の分極の違いから議論している。

第5章は、本研究の結論であり、結果の要約が述べられている。

以上を要約すると、論文提出者は、分子の対称性に関する理論的考察と、TiO<sub>2</sub>ナノチューブと多孔性NaCl薄膜における分子吸着状態に関する実験的研究を行い、新たな知見を得た。これらの研究成果は、物理工学として顕著な貢献があったと評価できる。よって、本論文は博士（工学）の学位申請論文として合格と認められる。