

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	竹 上 竜 太
主 論 文 題 目： Theoretical Analysis and Modeling of Molecular Spectroscopy on Oxygen Molecule and One-Dimensional Lanthanide-Cyclooctatetraene Clusters (酸素分子と一次元ランタノイド シクロオクタテトラエンクラスタの分子スペクトルに対する理論的解析とモデル化)				
(内容の要旨) 分子分光学と電子状態理論は、その電子や原子核の運動を、実験及び理論的に解析する方法で、両者を結びつける物理量の一つが「遷移確率」である。その確率は、遷移エネルギーと遷移双極子モーメントの二乗に比例するため、分子分光スペクトルを理論的に解析する際には、その二つの量を正確に評価することが重要である。本論文では、酸素分子の Herzberg 第一吸収帯とランタノイド シクロオクタテトラエン一次元多層クラスター (Ln-COT) の光電子スペクトルに対して、特に前者では遷移モーメントに、後者では遷移エネルギーに注目した理論解析を行い、スペクトルの振る舞いを必要かつ十分に説明する理論モデルを構築することを目的とする。 第一章では、理論化学が現在の科学において果たすべき役割を述べた後、遷移モーメントと遷移エネルギーの各々に注目して、その基礎理論をまとめた。 第二章では、酸素分子の Herzberg 第一吸収帯の振動・回転スペクトルについての解析結果をまとめた。双極禁制である同吸収帯に対して、スピン軌道相互作用 (SO) と L-uncoupling (RO) を摂動とした、3つの理論モデルを考え、その妥当性について比較検討した。1番目のモデルでは、SO を変分的に計算し、RO を一次の摂動論で取り扱った (SOCl)。2番目のモデルでは SO と RO の両方に対し摂動論を用いた評価を行った (Pert(Full))。3番目のモデルは Pert(Full)の近似モデルであり、摂動展開する基底を2個に制限した (Pert(England))。各モデルの計算結果の比較から、Pert(England)では回転線の吸収強度を定性的にすら再現出来ない場合があることが分かった。Pert(England)とその他のモデルの本質的な違いは、各相互作用が誘起する高励起状態との配置混合が計算可能か否かにある。従来、その高励起状態との相互作用は小さいと信じられてきたが、強度の弱い吸収帯ではそれらが相対的に重要になり無視できないことが分かった。 第三、四章では、Ln-COT クラスターの光電子スペクトルに対する理論解析の結果をまとめた。Ln-COT クラスターは、Ln から COT への電荷移動に起因した強いイオン結合性に基づく一次元多層構造を持つことが知られている。特に Ln として Eu を選んだ場合には、その多層構造が18層にまで至り、また、その負イオンの光電子スペクトルや中性の断熱イオン化エネルギー (IE) は特徴的なサイズ依存性を示す。そこで、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ の構成比を持つ Eu-COT に着目し、理論解析を行った。 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ の光電子スペクトルの特徴は、(i)第一ピークは n の増加と共に高エネルギー側にシフト、(ii)第二ピークは n に無関係でほぼ一定、である。理論解析の結果から、これらのサイズ依存性の原因は、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ の強いイオン結合と一次元的な幾何構造に起因する特徴的な分子内静電場にあることが分かり、上記の特徴を簡便に反映する「点電荷モデル」で実験値を定性的に再現できることが分かった。次に、 $\text{Eu}_n(\text{COT})_n$ の IE が n と共に漸近的に減少する実験結果に対しても同様な解析を行った。理論計算から、実験値を再現する状態として、電荷分布の異なる二つの電子状態が中間体として存在することが分かり、両状態からの IE の振る舞いも、点電荷モデルで説明できることが分かった。 第五章では、本論文の総括を行い、構築したモデルの汎用性及び注意点について議論する。				