

平成 10 年 6 月 3 日

機能材料工学専攻	
申請者氏名	相田正之

紹介教官氏名	船津公人
--------	------

論文要旨 (博士)

論文題目	STUDIES ON ELECTRONIC STATES OF POLYMERS IN X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY BY MOLECULAR ORBITAL METHODS USING THE MODEL MOLECULES (分子軌道 (MO) 法によるポリマーの XPS スペクトル解析に関する研究)
------	--

Siegbahn (1981 年ノーベル物理学賞) らは、XPS に於ける気体分子の光電子スペクトル測定と分子軌道法によるその電子状態の研究を行った。ポリマーの表面分析法としての XPS は、現在までに目覚ましい勢いで普及した。しかしながら、実測によるポリマーの光電子スペクトルからの表面の解析的研究は多々あるが、ポリマーの XPS に於ける理論的研究は意外に少ない。いくつかの研究では、ポリマーの実測値と理論値との関係が報告されているが、分子軌道計算からの解析は十分に行われていない。そこで本論文では、ポリマーのモデル分子を用いて分子軌道計算からの光電子スペクトルを予測解析した結果について述べている。

分子軌道計算によるポリマーの XPS スペクトル解析のために、我々は 3 つの分子軌道理論に分類している。(a) Koopmans の理論, (b) Δ SCF 法, (c) Slater の transition-state の概念である。Koopmans の理論において我々はポリマーの C 1s スペクトルに対して、Koopmans 値を 21.0 eV シフトして用いることにより、良い解析結果を得ている。更に価電子帯において、Koopmans 値による理論と実測スペクトルを比較すると、実測スペクトルよりも理論スペクトルはエネルギー範囲が広がっている。これは、基底状態のポリマー分子の価電子帯のエネルギー準位が、イオン化されると原子核に引きつけられてエネルギー準位が安定化し、且つその準位幅が狭められるからである。本論文において、我々は 35 種のポリマーの価電子帯スペクトルを Slater's transition-state の概念を用いた半経験的分子軌道法 HAM (hydrogenic atoms in molecule)/3 法と密度汎関数法の deMon を使用し、ポリマーのモデル分子での理論的な解析研究を行っている。この概念による分子の SCF 計算では、その固有値は Koopmans 値の代わりに垂直イオン化ポテンシャル (VIP) を直接与えることができる。

本論文では、この密度汎関数法 deMon を用いてポリマーの内殻電子結合エネルギー (CEBE) の理論的な解析への応用について述べている。この解析でのポリマーの CEBE の実測値と理論値との差は、ポリマーの仕事関数と他のエネルギーとの和 (WD) であると考えている。ポリマーのモデル分子から求めた理論値と固体の状態の実測値とを比較するには、理論から求めた CEBE (または VIP) を $I_k(E_{rel}) = I_k - WD$ のようにシフトしてエネルギー準位に対応したエネルギーに変換してやる必要がある。

我々は価電子帯のスペクトルをシミュレートするにあたって 2 つの理論を用いている。1 つは Gaussian-lineshape 関数であり、もう一つは分子の光イオン化断面積を求めるために Gelius のモデルを用いている。VIPs, I_k の線幅は、ホール寿命を一義的に決めることができる VIP の 10% 則 ($WH(k) = 0.10 I_k$) を導入している。また、内殻の C_{1s} をシミュレートするために線幅を 1.3 eV に固定した Gaussian-lineshape を用いている。

本論文の Part1 では、Koopmans 理論 (半経験的分子軌道法および ab-initio 分子軌道法) を用いてモデル分子を計算することにより、XPS におけるポリマーの電子状態の解析を行っている。

Part2 では、Slater's transition-state の概念を用いた半経験的分子軌道法 HAM/3 と密度汎関数法 deMon によってポリマーの価電子帯スペクトルのシミュレートを行っている。その上、密度汎関数法 deMon を用いて CEBE を計算し、より精確なポリマーの WD を見積もっている。