

氏名・(本籍)	すず 鈴	か 鹿	いさむ 敢
学位の種類	理 学 博 士		
学位記番号	理博第 344 号		
学位授与年月日	昭和48年3月27日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻修了		
学位論文題目	ピラジンの振電相互作用に関する分光学的研究		
論文審査委員	(主査) 教授	伊藤 光男	教授 中島 威 助教授 茅 幸二

## 論 文 目 次

- 第一章 緒 論
- 第二章 ピラジンのけい光スペクトルとpseudo Jahn Teller効果
- 第三章 振電相互作用とpre Resonance Raman効果
- 第四章 ベンゼン結晶中のピラジンの電子スペクトルにおける微細構造の原因

# 論文内容要旨

## 第一章 緒 論

本研究の目的は電子状態と振動状態の相互作用、いわゆる振電相互作用が電子スペクトル及びラマンスペクトルに与える効果を実験的に明らかにすることである。

分子の振電相互作用に関する知見は通常、電子スペクトルにあらわれる振動微細構造を解析することによって得ることができる。一方、近年ラマンスペクトルの分野でも振電相互作用の重要性が認識されるようになった。Albrechtはラマン散乱強度の理論的研究を行ない、ラマン線強度及びpreResonance Raman効果が分子の振電相互作用と密接な関係があると予言した。これに対する実験的支持は今まで得られていない。

以上の立場から本論文ではピラジン分子( $C_4N_2H_4$ )を例にとり、まづ、そのけい光スペクトル( $B_{3u}(n-\pi^*) \rightarrow Ag$ )の振動構造解析を行ない振電相互作用の機構を検討する。ついで振電相互作用に関係する振動モードのラマン線強度の励起波長依存性を測定しAlbrechtの予言の実証を試みた。

## 第二章 ピラジンのけい光スペクトルとPseudo Jahn Teller 効果

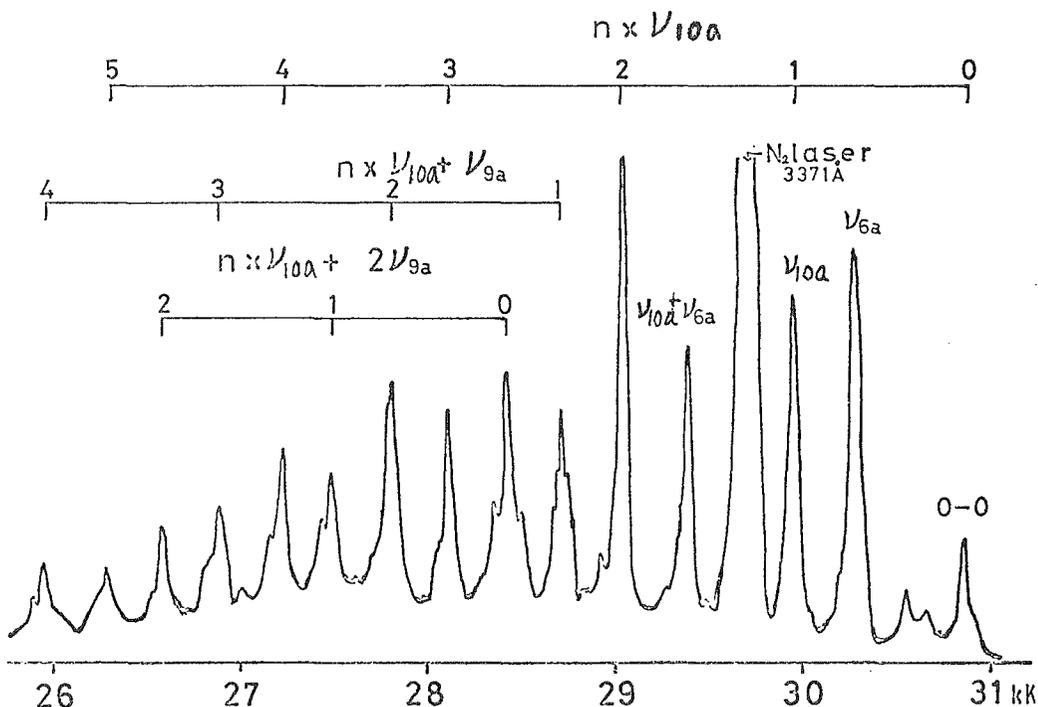


図1 N<sub>2</sub>レーザー励起によるピラジン気体のけい光スペクトル

ピラジンのけい光強度は弱いことから今までその詳しい振動構造解析はなされていない。本研究では $N_2$ パルスレーザーの $3371\text{\AA}$ を励起光源として高分解能で気体のけい光スペクトルを観測しその振動構造解析を行なった。(図1)。その結果、 $917\text{cm}^{-1}$ の $\nu_{10a}$ 非全対称振動が5量子もの長いprogressionをつくっている事を発見した。この事実が正しいことは各振動帯の回転微細構造と結晶のけい光偏光スペクトルなどの解析から支持される。

一般の電子スペクトルにおいて非全対称振動が長いprogressionをつくることは異常なことである。非全対称振動がprogressionをつくるためには $\nu_{10a}$ (b1g)振動を通じて最低励起状態 ${}^1B_{3u}$ と上の励起状態 ${}^1B_{2u}$ の間に強い振電相互作用が生じ、その結果 ${}^1B_{3u}$ 状態のポテンシャルが2極小ポテンシャルをもつ必要があると考えられる。このような振電相互作用はpseudo Jahn Teller効果と呼ばれる。

ピラジンの $\nu_{10a}$ の振動は基底状態 $917\text{cm}^{-1}$ から ${}^1B_{3u}$ 状態では $383\text{cm}^{-1}$ に異常に減少しており、またこの振動の非調和性も出現している。これは励起状態でポテンシャルが大きく歪んでいることを示唆している。溶媒効果の実験もこれを支持する。

以上の結果からピラジンの ${}^1B_{3u}$ 状態ではpseudo Jahn Teller効果が起っていると結論される。

### 第三章 振電相互作用とpre Resonance Raman 効果

ピラジンのけい光スペクトルにあらわれる非全対称振動 $\nu_{10a}$ の強度は ${}^1B_{3u}$ 状態と ${}^1B_{2u}$ 状態の振電相互作用にもとづくものであることが第二章で結論された。Albrechtのラマン散乱強度の理論によれば振電相互作用に關与する $\nu_{10a}$ 振動のラマン散乱強度は励起波長を ${}^1B_{3u}$ 電子吸収帯に近づけるにしたがい顕著に増すことが期待される。

本研究では $6328\text{\AA}$ ,  $5145\text{\AA}$ ,  $4880\text{\AA}$ ,  $4579\text{\AA}$ ,  $4047\text{\AA}$ ,  $3638\text{\AA}$ の各励起波長を用いてラマン線強度を測定した。 $\nu_{10a}$ 振動のラマン線強度は励起波長を吸収帯に近づけるにしたがい顕著に増大し $5145\text{\AA}$ とくらべ $3638\text{\AA}$ 励起では約58倍に達している。Albrechtの理論式から $\nu_{10a}$ 振動の波長依存性を計算した値は關与する励起電子状態を ${}^1B_{3u}$ と ${}^1B_{2u}$ にすると実測値と完全に一致した。これは $\nu_{10a}$ のラマン線強度が ${}^1B_{3u}$ と ${}^1B_{2u}$ 状態の振電相互作用にもとづいていることを示している。

さらに吸収帯に近い $3371\text{\AA}$ 励起でピラジンのラマンスペクトルを測定すると $\nu_{10a}$ 振動のラマン線は全ラマン線の中で最大の強度をもちpre Resonance Raman効果の小さい $\nu_4$ 振動のラマン線強度を基準にすると $5145\text{\AA}$ 励起にくらべ約140倍も強度が増大していることがわかった。(図2)。また $\nu_{10a}$ の強度の $1/6$ の強度をもつ倍音も観測され $3371\text{\AA}$ 励起ではRigorous Resonance Raman効果の特徴も出現していると考えられる。

以上の結果から振電相互作用がラマン散乱強度に密接に關係していることが実験的に明らかとなりAlbrechtのラマン散乱強度についての予言が実証された。

### 第四章 ベンゼン結晶中のピラジンの電子スペクトルにおける微細構造の原因

ベンゼン結晶にドーブしたピラジンの吸収、けい光、リン光スペクトルを $4.2^\circ\text{K}$ で観測した。

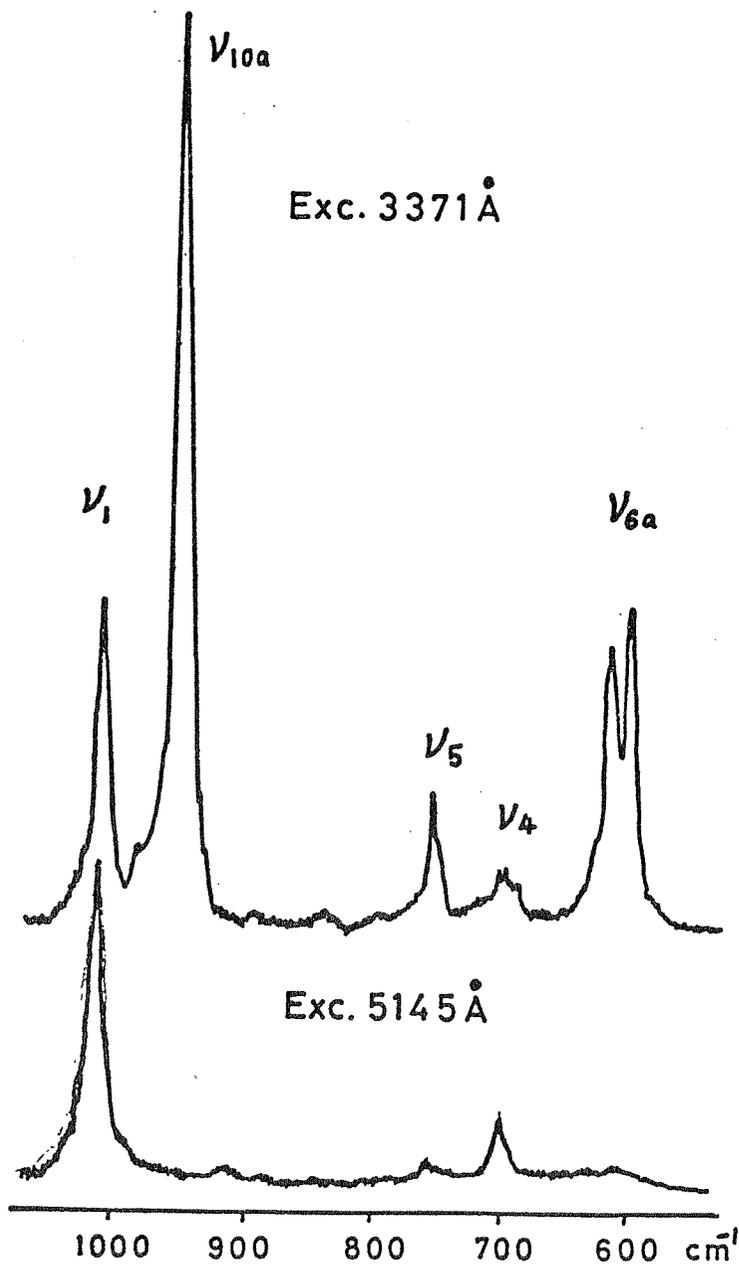


図2 4.2°K  $\text{N}_2$  レーザー励起によるラマンスペクトル

0-0 帯及び主要な振動帯は数本の Sharp bands と小数の broad band からなる微細構造を有している。この微細構造を詳しく検討した結果、Sharp bands はベンゼン結晶中に異って配向したピラジン分子によって生じており、一方 broad bands はピラジン分子の電子状態とベンゼン結晶のフォノンとの振電相互作用によって生じていることがわかった。このフォノンによる微細構造

パターンは  $K \neq 0$  フォノンの寄与が重要であることを示唆している。

## 論文審査結果の要旨

鈴鹿敢提出の論文は、分子の振電相互作用とラマン過程の相関関係を取扱ったもので、四章から構成されている。

分子の振電相互作用に関する知見は通常、電子スペクトルにあらわれる振動微細構造を解析することによって得られる。一方分子の振電相互作用は振動ラマン強度の主要因であることが、Albrechtによって理論的に示されている。しかし、この理論に対する実験的裏付けはいまだなされていない。

以上の立場から、本論文ではピラジン分子 ( $C_2H_4N_2$ ) を例にとり、Albrecht理論の実証を行なっている。

第2章ではピラジン気体のけい光スペクトルを測定し、そこにあらわれる非全対称振動  $\nu_{10a}$  の長い progression が励起電子状態  $^1B_{3u}$  と  $^1B_{2u}$  間の振電相互作用にもとづくことを見出し、 $^1B_{3u}$  状態の pseudo Jahn Teller 効果の存在の可能性を論じている。

第3章では第2章の結果にもとづき、Albrechtの理論の実験的証明を行なったものである。Albrechtによれば、振電相互作用に関与する  $\nu_{10a}$  非全対称振動のラマン線強度はラマン励起光波長が電子吸収帯に近づくにつれ急激な増大を示すべきであるとしている。鈴鹿は各種のレーザー光を駆使してラマンスペクトルを測定し、上述の理論的予言を定量的に見事に実証した。この研究はラマン散乱機構と振電相互作用の関係をはじめて明らかにしたものであり、その価値は高く評価される。

第4章では、ピラジン結晶における格子振動と電子状態との振電相互作用を取扱っている。

以上のように、著者は振電相互作用とラマン散乱機構との関係をはじめて明らかにし、長年にわたる重要問題に明快な解答を与えた功績は極めて大である。よって審査員らは鈴鹿敢提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認めた。