

氏名・(本籍)	おおはしのぶきみ 大橋信喜美
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第 656 号
学位授与年月日	昭和 56 年 2 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和 41 年 3 月 金沢大学理学部卒業
学位論文題目	簡単な多原子分子の振動回転スペクトル
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤光男      教授 中川一朗 教授 広田栄治 (分子研)

## 論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 振動回転スペクトルの理論
- 第 3 章 気体エチレンのラマンスペクトル
- 第 4 章 エチレン- $d_4$ の  $\nu_{11}$  バンドのダイオードレーザーを用いた赤外分光
- 第 5 章 DSO ラジカルのレーザー励起スペクトル

## 論文内容要旨

【第1章】 高分解能振動スペクトルと云っても、測定手段により分解能には大きな違いがある。分解能が違えば、解析の手法も異なり、問題点の明確さの度合いも違ってくる。また、用いる電磁波の周波数の違いや、分子と電磁波との相互作用の違いに応じて、問題の対象が、電子基底状態なのか、電子励起状態なのかというような違いもでてくる。本研究においては、気体エチレンの  $\nu_3$  バンド、 $\nu_5$  バンドのラマンスペクトル、エチレン- $d_4$  の  $\nu_{11}$  バンドのダイオードレーザーを用いた赤外スペクトル、及び、DSO ラジカルのレーザー励起スペクトルの各場合について、問題点を具体的に論じた。本章においては、本論文で言及する範囲及び背景について概説した。

【第2章】 振動回転スペクトルに関する理論的事項について振り返る。多くの場合、振動回転スペクトルの解析は半剛体モデルの有効回転ハミルトニアンを用いて行われる。これは、コリオリ相互作用や非調和力を通して起る他バンドとの相互作用を陽な形で取り込むのではなく、二次摂動論(または Van Vleck 変換)を用いることにより、その影響を回転定数の中に取り込むものである。本章ではこの有効回転ハミルトニアンの導出の筋道を簡単に記述した。さらに、解析の結果得られる分子定数を解釈する際に重要となる慣性欠損や遠心力歪定数と力場の関係について述べた。また、解析を容易にするために、しばしばシミュレーションスペクトルを用いることがあるが、その際に必要なスペクトル強度の表式についてもまとめている。

【第3章】 気体エチレンの  $\nu_3$  バンド、 $\nu_5$  バンドのラマンスペクトルについて述べる。気体のラマンシグナルは大変弱いので、測定装置、とりわけ集光系は重要な因子である。励起光源としては He-Cd レーザー (4416 Å) を用い、ラマンセルをレーザー共振器内に置いた。さらに、集光効率を上げるために、ラマンセル内に3枚の反射鏡を配置した。この反射鏡の使用により~6倍の利得をかせげた。測光にはフォトンカウンティングシステムによる光電測光を採用した。このような測定装置で、気体エチレンの  $\nu_3$  バンドと  $\nu_5$  バンドの回転構造を観測することができた。このうち、 $\nu_5$  バンドに関しては分解能が低く ( $C_2H_4$  の  $\nu_5$  バンドの場合で  $\sim 0.8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C_2D_4$  の  $\nu_5$  バンドの場合で  $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$ )、回転定数の決定には至らなかった。本研究では、シミュレーション・スペクトルの利用などによりバンドオリジンを  $\nu_5 (C_2H_4) = 3082.98 \pm 0.12 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_5 (C_2D_4) = 2315.6 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$  と決めるにとどまった。 $C_2H_4$  の  $\nu_3$  バンドに関しては、分解能を多少改善し ( $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$ )、さらに解析の方法を工夫することにより、このバンドの回転定数とバンドオリジンを決定することができた。解析は、高分解能赤外スペクトルの場合のように、1本のスペクトル線に1つの遷移を対応させて最小自乗法解析を行うというのではなく、1本のスペクトル線に対するに遷移のある集団を対応させる方法を採用した。その集団とは次のよ

うなものである。

$$F_b^k = \frac{\sum_i F_i \cdot I_i \cdot G(F_b^k - F_i)}{\sum_i I_i \cdot G(F_b^k - F_i)} \quad (1)$$

ここで、 $F_b^k$  : k番目のスペクトル線のピークの位置。

$F_i$  : k番目のスペクトル線に含まれる i 第目の単一遷移の周波数。

$I_i$  : 単一遷移  $F_i$  における強度。

$G$  : スリット函数。

この考えを実際の最小自乗法解析にとり入れるためにはスペクトルのシミュレーションが不可欠となる。実際の手順としては、適当に仮定した分子定数を用いてシミュレーションスペクトルを描かせ、実測スペクトルとの比較から対応する line の pair を選び出し、(1)式を考慮した観測方程式をつくり、最小自乗法解析を行うものである。回転ハミルトニアンとしては、

$$H = A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} \Delta^2 J^2 J_a^2 - \Delta_K J_a^4 - \delta_J J^2 \cdot 2 \cdot (J_b^2 - J_c^2) - \delta_K \{ (J_b^2 - J_c^2) J_a^2 + J_a^2 (J_b^2 - J_c^2) \} \quad (2)$$

を用い、基底状態の分子定数は先に赤外吸収スペクトルから得られているものに固定し、 $\nu_3$  バンドの定数として次のものを得た。

$$A_3 = 4.876 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}, \quad B_3 = 1.0026 \pm 0.0004 \text{ cm}^{-1},$$

$$C_3 = 0.8289 \pm 0.0003 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_3 = 1343.20 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$$

得られた結果から、先ず慣性欠損を計算すると、 $\Delta_{\text{obs}}(\nu_3) = 0.066 \pm 0.015 \text{ amu}\overset{\circ}{\text{A}}$  となるが、これは力場から計算した  $\Delta_{\text{calc}}(\nu_3) = 0.056 \text{ amu}\overset{\circ}{\text{A}}$  に誤差の範囲内では一致する。次に振動回転定数  $d_3^X = X_0 - X_3$  ( $X = A, B, C$ ) の測定値から調和力場から計算した  $\alpha_3^X$  (harmonic) を差し引いて、 $\alpha_3^B$  (anharmonic) = +0.0028  $\text{cm}^{-1}$ 、 $\alpha_3^C$  (anharmonic) = +0.026  $\text{cm}^{-1}$  を得たが、この結果は  $\nu_3$  振動励起による C = C ボンド長の伸びと関連づけて解釈できる。

[第4章] ダイオードレーザーを用いた  $C_2D_4$  の  $\nu_{11}$  バンドの赤外吸収スペクトルについて述べる。この研究は分子科学研究所で行ったものである。この  $\nu_{11}$  バンドは  $2200 \text{ cm}^{-1}$  にバンドオリジンを持つ CD 逆対称伸縮振動の a-type バンドで、最初 Allen と Plyler によって  $0.08 \text{ cm}^{-1}$  の分解能のもとで測定・解析が行われ、その結果が報告されているが、回転構造は完全に分離されていない。本研究では、その回転構造を精しく観測することを第一の目的として、ダイオードレーザーによる測定を行った。 $2174\text{-}2227 \text{ cm}^{-1}$  の範囲を分解能  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  の完全にドップラーリミットで測定できた。解析の結果、 $\Delta K_a = 0$  遷移の  $K_a = 0 \sim K_a = 11$  までの 913 個の遷移と  $K_a = 2 \leftarrow K_a = 0$  の 5 個の遷移を帰属することができた。先ず基底状態の combination difference をつくり、最小自乗解析を行い、基底状態の分子定数として次の結果を得た。

$$A_0 = 2.4419 \text{ (2) cm}^{-1}, \quad B_0 = 0.734923 \text{ (8) cm}^{-1}, \quad C_0 = 0.563531 \text{ (7) cm}^{-1}, \quad \Delta_J^0 = 7.8 \text{ (2)} \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta_{JK}^0 = 2.75 \text{ (9)} \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}, \quad \Delta_K^0 = 2 \text{ (2)} \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}, \quad \delta_J = 1.93 \text{ (7)} \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}, \quad \delta_K = 3.8 \text{ (9)} \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$\nu_{11}$  状態については摂動の存在することが確認され、高い  $K_a$  においてその局所的な影響が顕著に現われたので、帰属した line のうち  $K_a \leq 9$  までのものに対し、前章の(2)のハミルトニアンを用いて、また基底状態の分子定数は上に与えたものに固定して、最小自乗法解析を行って次の結果を得た。

$$A_{11} - A_0 = -0.01484 (3) \text{ cm}^{-1}, B_{11} - B_0 = -0.00153 (2) \text{ cm}^{-1}, C_{11} - C_0 = -0.00143 (2) \text{ cm}^{-1}, \Delta_{11}^j - \Delta_0^j = -4 (2) \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}, \Delta_{11}^k - \Delta_0^k = 4.4 (1) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}, \Delta_{11}^l - \Delta_0^l = 1.5 (4) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}, \delta_{11}^j - \delta_0^j = -3 (2) \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}, \delta_{11}^k - \delta_0^k = -4.3 (5) \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}, \nu_{11} = 2200.9783 (5) \text{ cm}^{-1}$$

次に摂動の原因について検討した。先ずこの摂動の全体的な影響をみるために慣性欠損について調べた。測定値  $\Delta_{\text{obs}}(\nu_{11}) - \Delta_{\text{obs}}(\text{ground}) = -0.014 (3) \text{ amu } \overset{\circ}{\text{A}}^2$  に対し、力場から計算される値は  $\Delta(\nu_{11}) - \Delta(\text{ground}) = +0.017 \text{ amu } \overset{\circ}{\text{A}}^2$  である。この実験誤差をはるかに越える差異は、問題の摂動が基本以外のバンドとの相互作用によるものであることを示す。さらに、先の最小自乗法解析における残差の  $J$ -依存性、 $K_a$ -依存性を合せ考えることにより、この摂動の主なる原因は、 $\nu_{11}$  バンドの高波数側に位置する  $\nu_2 + \nu_7$  バンドとの  $b$  タイプ・コリオリ相互作用であることが結論された。実際にこのバンドとの摂動項をハミルトニアン行列に陽に取り込むことにより、高い  $K_a$  での大きな残差をかなりの程度 ( $\sim 1/7$ ) 改善することができた。最後に、前章で行ったように、 $C_2D_4$  の  $\nu_{11}$  バンドの実測の振動回転定数  $\alpha_{11}^X$  ( $X=A, B, C$ ) から調和力場からの寄与と摂動による影響とを差し引いて、非調和項からの寄与として次の値を得た。

$$\alpha_{11}^A (\text{anharmonic}) = +0.02715 \text{ cm}^{-1}, \alpha_{11}^B (\text{anharmonic}) = +0.00108 \text{ cm}^{-1}, \alpha_{11}^C (\text{anharmonic}) = +0.00209 \text{ cm}^{-1}. \quad \text{この結果は、} \nu_{11} \text{ 振動励起に伴う C-D ボンドの伸びに関連づけることができ、} \alpha_{11}^A (\text{anharmonic}) \text{ の値を C-D ボンドの伸びのみに帰着するならば、それは} \sim 0.005 \overset{\circ}{\text{A}} \text{ の伸びに相当することが導かれる。}$$

[第5章] DSO ラジカルのレーザー励起スペクトルの結果について述べる。この研究は分子科学研究所で行ったものである。不安定ラジカル HSO は、Schurath らによるケミルミネッセンスの測定を通してはじめて分光学的手段による存在の確認がなされた。この情報にもとづき、分子科学研究所の柿本氏らは dye-laser を用いて、この HSO の  $\overset{\circ}{\text{A}}^2\text{A}' (003) \leftarrow \overset{\circ}{\text{X}}^2\text{A}'' (000)$  遷移の高分解能レーザー励起スペクトルの測定・解析を行い、精しい分子定数を得た。これを受けて、本研究では、このラジカルの分子構造の決定を第一の目的として、その D 置換体、DSO ラジカルのレーザー励起スペクトルの測定・解析を行った。測定装置は HSO の場合と同じものを用い、反応は  $D_2S (25\text{mTorr}) + O_2 (15\text{mTorr}, \text{マイクロ波放電})$  の flow system で行った。スペクトルの帰属は一定の手順で行ったが、普通の C タイプの  $\Delta K_a = \pm 1$  の遷移のものほかに、axis-switching 遷移と呼ばれる  $\Delta K_a = 0, \pm 2$  の遷移の線も多数帰属された。最終的には測定領域  $16370 \sim 16425 \text{ cm}^{-1}$  中の 637 本の線が 987 個の遷移に帰属された。最小自乗法解析は、スピ  
ン回転項を含むハミルトニアン

$$H = AN_a^2 + BN_b^2 + CN_c^2 - \Delta_N N^4 - \Delta_{NK} N^2 N_{a2} - \Delta_K N_a^4 - \delta_N N^2 (N_b^2 - N_c^2) - \delta_K \{ (N_b^2 - N_c^2) N_a^2 + N_a^2 (N_b^2 - N_c^2) \} + \epsilon_{aa} N_a S_a + \epsilon_{bb} N_b S_b + \epsilon_{cc} N_c S_c$$

を用いて行われ、次の分子定数が得られた。

$\tilde{X}^2A''$  状態に対し、 $A=158750$  (18) MHz,  $B=19836.2$  (28) MHz,  $C=17573.6$  (26) MHz など、また、 $\tilde{A}^2A'$  状態に対しては  $A=151710$  (14) MHz,  $B=16748.4$  (25) MHz,  $C=14910.8$  (25) MHz などである。

この DSO の回転定数と、先に得られている HSO のものとを合わせ用いて、このラジカルの分子構造が次のように決定された。即ち、基底状態 ( $\tilde{X}^2A''$ ) に対し  $r(S-O) = 1.494$  (5) Å,  $r(S-H) = 1.389$  (5) Å, 及び  $HSO = 106.6$  (5)°; 励起状態 ( $\tilde{A}^2A'$ ) に対し、 $r(S-O) = 1.661$  (10) Å,  $r(S-H) = 1.342$  (8) Å, 及び、 $HSO = 95.7$  (21)° を得た。電子励起に伴う HSO 角の大きな減少は先に述べた axis-switching 遷移の原因をなしている (DSO の axis-switching の角  $\sim 3.18^\circ$ )。本研究ではさらに、HSO と DSO の遠心力歪定数のデータ、及び Schurath らの振動数のデータにもとづいて、このラジカルの力場について考察した。基底状態では、HSO の遠心力歪定数データを用い、単純な valence force field を仮定して、力の定数として、 $F_{11} = 2.59$  md/Å,  $F_{22} = 0.64$  md/Å,  $F_{33} = 6.93$  md/Å を得た。これらの値は HSO, DSO の遠心力歪定数、慣性欠損の測定値と Schurath らの振動数データを比較的よく再現する。励起状態に対しては同様の手順では妥当な結果を得ることはできなかった。そこで Schurath らの振動数データと、S-H ボンドに対する Badger 則の適用とによって、 $F_{11} = 4.37$  md/Å,  $F_{22} = 0.31$  md/Å,  $F_{33} = 2.92$  md/Å と算出したが、これらの値は、遠心力歪定数、慣性欠損の実測値を再現しない。このことは、励起状態では分子定数に異常をきたすような何らかの相互作用、たとえば接近した (0,0,3) レベルと (0,2,1) レベルとの非調和項を通しての相互作用の存在することを示す。

## 論文審査の結果の要旨

大橋信喜美提出の論文は、2.3の簡単な多原子分子の高分解能振動回転スペクトルの測定及びその詳細な解析から分子構造の精密決定を行ったもので、全5章で構成されている。

第1章序論で本論文の範囲及び背景を述べたあと、第2章で振動回転スペクトルの解析の理論を概説し、解析の結果得られる分子定数を解釈するさいに重要となる慣性欠損、遠心力歪定数と力場の関係について論及している。第3章では気体エチレンのラマンスペクトルを He-Cd レーザー (4416 Å) を励起光源として、 $\nu_3$ ,  $\nu_5$  バンドの回転構造を観測した。測定結果は個々の回転線を分離するに至っていないが、解析の方法を工夫し、シミュレーションスペクトルを利用することによって、かなりの精度で分子定数が決定できることを示した。得られた分子定数に基づいて振動励起状態分子の構造について論じている。第4章ではダイオードレーザーを用いた  $C_2D_4$  気体の  $\nu_{11}$  バンドの赤外吸収について述べている。従来の赤外吸収スペクトルの分解能は  $0.08\text{ cm}^{-1}$  であるが、ダイオードレーザーを用いることにより分解能を  $0.003\text{ cm}^{-1}$  に向上することができ、完全にドップラーリミットのスペクトルを測定した。スペクトルの詳細な解析により、 $\Delta K_a=0$  遷移の  $K_a=0\sim K_a=11$  までの 913 個の遷移と  $K_a=2\leftarrow K_a=0$  の 5 個の遷移の完全な帰属を行った。解析の結果より基底振動状態及び  $\nu_{11}$  振動励起状態の分子定数を、ほぼ完全に決定し、振動遷移による分子構造の変化について興味ある知見を得た。尚、 $\nu_{11}$  バンドの回転構造に  $\nu_2+\nu_7$  バンドの b タイプ・コリオリー相互作用の影響があることを指摘している。第5章は DSO ラジカルのけい光の励起スペクトルの研究について述べたものである。高分解能の色素レーザーを用いて  $\tilde{A}A'\leftarrow\tilde{X}^2A''$  遷移の高分解能励起スペクトルを測定し、 $16370\sim 16425\text{ cm}^{-1}$  の中に、637 本の電子振動回転線を観測した。これらを解析し、基底電子状態 ( $\tilde{X}^2A''$ )、励起電子状態 ( $\tilde{A}^2A'$ ) の分子構造についての詳細な知見を得、電子励起により DSO 角が大きく減少することを見出した。

以上の研究結果は、分子分光學に寄与するところ大であり、著者が独立して研究活動を行うために必要な高度の研究能力と学識をもつことを示している。よって大橋信喜美提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。