

論文内容要旨

第一章 緒論

分子の永久双極子モーメントの大きさと方向は分子全体の電荷分布を反映し、従って分子の取り得る個々の電子状態の個性を反映する重要な物理量であり、その実験値と理論値の比較は、電子波動関数の精度の極めて鋭敏なテストとなるので、双極子モーメントの実験データを蓄積することは重要である。気相における孤立分子は、外電場の下で、双極子モーメント電場の内積に比例する Stark 摂動を受けるので、Stark 効果を分光学的に観測することによって永久双極子モーメントを決定することができる。基底電子状態の永久双極子モーメントは、Stark 摂動を受けた回転状態間の遷移を赤外・マイクロ波領域の高分解能吸収スペクトル法で観測することにより、多くの分子について求められて来た。またその方向も、幾つかの分子について実験的に決定されている。励起電子状態の永久双極子モーメントも、電子遷移に伴う両電子状態の Stark 摂動を受けた回転状態間の遷移をレーザーを用いた高分解能吸収スペクトル等から、少なくない分子について得られているが、その大きさと共に方向が決定された例は、一次 Stark 効果を示す少数例に限られている。電子遷移に関与する両電子状態が二次 Stark 効果を示す分子は多いにもかかわらず、未だに実験による両者の直接決定の例はない。

そこで本研究では、外電場として交流電場を加える Stark 変調法を、可視領域の高分解能吸収スペクトル測定に用い、得られた単一回転スペクトル線の波形解析から、両電子状態が、二次 Stark 効果を示す場合でも、励起電子状態の永久双極子モーメントの大きさと方向を決定する方法を提案し、ハロゲン二原子分子 ICl 及び IBr の電子励起状態に適用する。

第二章 Stark 変調スペクトルと観測系

2-1 二次 Stark 変調スペクトル

励起電子状態の双極子モーメントは、外電場の下での、光による分子の電子遷移に伴う回転線の解析から得るが、その際、外電場の下で、分子は、分子軸に固定された永久双極子モーメント (μ) と外電場 (E) の内積で表される次のような Stark 摂動を受ける。

$$H' = -\mu \cdot E$$

Stark 摂動によって分子の回転運動は歳差運動し、縮退している回転状態は分裂 (Stark 分裂) し、他の回転状態の混合を引き起こす。その結果、電子遷移帯の対象とする回転線は、外電場の有無によりシフトし、また、他の回転状態の混合の有無を通じて、遷移モーメントの変化もたらず、外電場の下での分子による光の吸収を考えれば、これら二つの効果により、特定の周波数をもつ光に対する分子の吸収係数は外電場の有無によって変化する。

Stark 変調法では、外電場として交流電場を用いるので、吸収係数の周期的な変化は透過光の周期的な変動をもたらす。透過光の変動の内、交流電場の周波数の倍音成分を脱変調し、信号強度とし、その信号強度を光の周波数に対して目盛り、Stark 変調スペクトルとする。

特に両電子状態が二次 Stark 効果を示す場合に得られる変調スペクトルを二次 Stark 変調スペクトルと名付けるが、それは Stark 分裂と回転線幅の大小関係にもよるが、上の二つの効果に起因する簡単な二つの波形の重なりからなる。

一つは、他の回転状態の混合に起因する遷移モーメントの変化に関する部分に対応するもので、外電場がないときの吸収スペクトルの波形と同じ様な波形、もう一つは Stark シフトに起因するもので、吸収スペクトル波形の一次微分形の波形の重なりからなる。特定の回転線についての二つの波形の重なり係数は、各々、Franck-Condon 因子を始め、基底・励起両電子状態の回転定数、永久双極子モーメント、回転状態を表す量子数、その他、線幅、外電場の大きさによる。このことから、波形解析により二つの波形成分の重なり係数が求まれば、単なる Stark 分裂の測定では得られない知見、すなわち、双極子モーメントの大きさのみでなく、その方向も決定できる。

2-2 Stark 変調スペクトルの観測系

電子帯の個々の回転線の二次 Stark 変調スペクトルの波形解析を可能にするには、回転線の線幅 (1GHz 程度) を十分に分解して信号強度を測定することが必要であり、本研究では、周波数変動が数 MHz/分の超安定な CW 色素レーザーを用いている。超安定な CW 色素レーザーでも、光の周波数掃引信号と実際の周波数は直線的な関係になく、波形は極端に言えば歪む。その周波数掃引信号と実際の光の周波数の関係を検定するため、140MHz の周波数間隔をもつエタロン型の周波数マーカーを試作して用いた。

第三章 IBr 分子の遷移 $B' 0^+ \leftarrow X' \Sigma^+$ の二次 Stark 変調スペクトルの特徴と $B' 0^+$ 状態の双極子モーメントの決定

IBr 分子の遷移 $B' 0^+ \leftarrow X' \Sigma^+$ について、二次 Stark 変調スペクトルを得、その特徴を明らかにすると共に、 $B' 0^+$ 励起電子状態の永久双極子モーメントの大きさと向きを決定した。

3-1 IBr 分子の $B' 0^+$ 電子状態は $B^3 \Pi_0^+$ 電子状態と 0^+ 解離電子状態の “avoided crossing” によって生じた電子状態で、遷移 $B' 0^+ \leftarrow X' \Sigma^+$ の回転構造は回転量子数 J の狭い範囲に限られている。この場合は、回転量子数 J が大きいため、Stark 分裂が線幅より小さい場合に対応し、二次 Stark 変調スペクトルの特徴は、次の様にまとめられる。

- (1) 外電場が無いときには現れない、Q-、O-、S- 枝が現れること。
- (2) P-、R- 枝のスペクトル波形は、吸収スペクトル波形とその一次微分形をもつ波形からなる。
- (3) Stark 変調スペクトルの偏光特性、即ち、光の電場面と外電場の方向とのなす角によって、波形の異なるスペクトルが得られる。

以上の特徴は、著者らが得た、Stark 分裂が線幅より狭い場合の二次 Stark 変調スペクトルの信号強度を表す式で完全に説明できる。

3-2 Stark 分裂が線幅より狭い場合の、二次 Stark 変調スペクトルの信号強度の式の二つの波形、吸収スペクトル波形とその一次微分波形の係数の比と、スペクトルの波形解析から得ら

れた比を等しいとして、 $B'0^+$ 状態の永久双極子モーメントの大きさを求め、また、Q-枝の信号強度の偏光による違い等からその向きを決定した。IBr³⁵分子の $B'0^+$ ($v'=11$)については、11本の回転線から得られた値を平均して、 -0.052 (D)、IBr³⁷分子の $B'0^+$ ($v'=15$)については、6本の回転線から得られた値を平均して、 -0.032 (D) \pm 0.017 (D) と得られた。

結果として、 $B'0^+$ の永久双極子モーメントの大きさは0.01 (D) オーダーの値で、その向きは基底状態の永久双極子モーメントの向きと反対の向きを持つと結論できる。

第四章 ICl 分子の遷移 $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ の変調スペクトルと $B^3\Pi_0^+$ 状態の双極子モーメントの決定

4-1 ICl の遷移 $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ と $B'0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ について、Stark 変調スペクトルを観測し、電子状態 $B^3\Pi_0^+$ と $B'0^+$ の永久双極子モーメントの大きさと基底状態のそれに対する向きを決定した。

$B^3\Pi_0^+$ 状態は $v'=3$, $J=53$ まで確認されており、その上には IBr 分子と同じく、解離電子状態 0^+ との “avoided crossing” によって生じた $B'0^+$ 状態となる。 $B'0^+$ の $v'=2$ については、IBr 分子の遷移 $B'0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ と同じ特徴をもつ。

遷移 $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ の二次 Stark 変調スペクトルは、回転量子数 J が小さい所でのみ信号強度が大きく、複雑である。回転量子数 J が大きい所では、信号強度が小さく、吸収波形の一次微分波形を持つ。 J の大きい回転線については、得られた $B^3\Pi_0^+$ 状態と永久双極子モーメントと Stark 分裂が線幅より小さい場合の二次 Stark 変調スペクトルの信号強度の式によって説明できる。

4-2-1 光の電場面と外電場の方向が平行な場合 ($\Delta M=0$) での、遷移 $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ の二次 Stark 変調スペクトルの P(3)線の波形解析から、 $B^3\Pi_0^+$ 状態の永久双極子モーメントを決定した。P(3)線を用いるのは他の線と分離して解析できる他に、次の理由による。

- (1) この回転線に関与する基底電子状態の回転状態 (J, M) \equiv (3, ± 2) は二次 Stark 効果の範囲では、外電場の影響を受けないこと。
- (2) 回転状態の副順位を示す量子数 $|M|$ の同定が容易である。
- (3) 永久双極子モーメントの向きの判定が可能になる。

それ故、微細構造線 (2, ± 2) \leftarrow (3, ± 2) 線の Stark シフトと外電場の二乗の関係を描けば直線となる。その比例係数は、 $B^3\Pi_0^+$ 状態のみの量、永久双極子モーメント、回転定数、回転状態の量子数 (今の場合、 $J=2$, $M=\pm 2$) に依存する。実測された比例係数と、その他の量が既知なら、 $B^3\Pi_0^+$ 状態の永久双極子モーメントが決定できる。

$B^3\Pi_0^+$ ICl ³⁵	$v'=1$	$\mu=1.27$ (D)
	$v'=2$	$\mu=1.09$ (D)
	$v'=3$	$\mu=0.88$ (D)
ICl ³⁷	$v'=2$	$\mu=1.10$ (D)

$B^3\Pi_0^+$ 状態の永久双極子モーメントは振動の量子数の増加と共に、その大きさは小さくなる事が解る。

4-2-2 外電場による遷移強度変化部分を解析すれば、 $B^3\Pi_0^+$ 状態の永久双極子モーメントの向きを判定することができる。外電場による遷移強度変化部分は、 $B^3\Pi_0^+$ 状態と $X^1\Sigma^+$ 基底状態の永久双極子モーメントを同次二次形式の形で含む。回転線 P(3)の三つの微細構造線 $(2, 0) \leftarrow (3, 0)$, $(2, \pm 1) \leftarrow (3, \pm 1)$ は両状態の永久双極子モーメントの交差項を含むのに対して、微細構造線 $(2, \pm 2) \leftarrow (3, \pm 2)$ は交差項を含まない。それ故、両状態の永久双極子モーメントの相対的向きを変えて、二次 Stark 変調スペクトルを合成し、実際のスペクトルと対照させれば、永久双極子モーメントの相対的な向きを判定することができる。結果として、 $B^3\Pi_0^+$ 状態と基底電子状態の永久双極子モーメントは同じ向きを持つと結論できる。

第五章 結果の考察

IBr 分子、ICl 分子とも B^1O^+ 状態の永久双極子モーメントは、その大きさは0.01 (D) のオーダーで小さく、しかし、その向きは基底状態の永久双極子モーメントの向きと反対である。本章では、その大きさと向きについて、 $^3\Pi_0^+$ 状態の永久双極子モーメントの核間距離依存性と簡単な分子軌道を手掛かりとして、考察した。

5-1 第四章で、ICl 分子の $^3\Pi_0^+$ 状態の各振動状態について永久双極子モーメントが得られている。我々は、核間距離が狭い範囲と広い範囲の二つの場合に分けて、永久双極子モーメントの核間距離依存性を求めた。広い核間距離にわたる依存性は、その平衡核間距離が大きい B^1O^+ 状態の永久双極子モーメントを推測するのに重要である。広い核間距離にわたる依存性は、ICl の $^3\Pi_0^+$ 状態が中性原子に解離することから、永久双極子モーメントが、平均核間距離とともに単調に減少し、解離極限ではゼロになる様な関数形を仮定して、永久双極子モーメントの核間距離依存性を求めた。

5-2 B^1O^+ 状態の永久双極子モーメントを評価するには、その状態の電子波動関数が必要となるが、 B^1O^+ 状態は $^3\Pi_0^+$ 電子状態と解離 0^+ 電子状態の“avoided crossing”によって生ずる新たな電子状態であり、ここでは、二つの電子状態の結合が“strong coupling”の場合を仮定し、 $^3\Pi_0^+$ 電子状態と解離 0^+ 電子状態の重なりで表せるとする。

その重なり係数は二つの電子状態に関係する結合定数と、新たに生じた B^1O^+ 状態に対応する核間ポテンシャルの形に依存する。 B^1O^+ 状態についてのこの波動関数を用いると、永久双極子モーメントは、 $^3\Pi_0^+$ と解離 0^+ 両電子状態の永久双極子モーメントの期待値とそれらの状態間の遷移モーメントの和の形で表せる。

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle = & (1/2) \cdot [\langle ^3\Pi_0^+ | \mu | ^3\Pi_0^+ \rangle + \langle 0^+ | \mu | 0^+ \rangle] \\ & + K \cdot [\langle ^3\Pi_0^+ | \mu | 0^+ \rangle + \langle 0^+ | \mu | ^3\Pi_0^+ \rangle] \quad (K > 0) \end{aligned}$$

Kは両状態の結合定数と核間ポテンシャルの形に依存する。これらの量は $^3\Pi_0^+$ 状態と解離 0^+ 電子状態の波動関数が知られば評価できる。各電子状態の波動関数としては、ハロゲン原

子のP軌道の重なりからなる分子軌道 (σ , σ^* , π , π^*) への電子配置で表す。

$$\begin{aligned} {}^1\Sigma^+ & \quad \sigma^2 \pi^4 \pi^{*4} \sigma^{*0} \\ {}^3\Pi_0^+ & \quad \sigma^2 \pi^4 \pi^{*3} \sigma^{*1} \\ 0^+ & \quad \sigma^2 \pi^3 \pi^{*4} \sigma^{*1} \end{aligned}$$

*のない分子軌道は結合性軌道, *がついている分子軌道は反結合性軌道を表す。

各電子状態の分子軌道への電子配置は, Mulliken の電子配置を採用し, Slater 型の波動関数を考えると, ${}^3\Pi_0^+$ と解離 0^+ 電子状態の双極子モーメントの期待値と両電子状態間の遷移モーメントは分子軌道の対応する量に還元される。原子軌道間の重なり積分と原子軌道間の双極子モーメントの交差項が無視できるとすれば, 結合性軌道にある電子による双極子モーメントと反結合性軌道にある電子による双極子モーメントは相殺されるので ${}^3\Pi_0^+$ と解離 0^+ 電子状態の双極子モーメントの期待値と両電子状態間の遷移モーメントは分子軌道を用いた量で表される。

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Sigma^+ | \mu | {}^1\Sigma^+ \rangle &= 2 \cdot \langle \sigma | \mu | \sigma \rangle \\ \langle {}^3\Pi_0^+ | \mu | {}^3\Pi_0^+ \rangle &= \langle \sigma | \mu | \sigma \rangle + \langle \pi | \mu | \pi \rangle \\ \langle 0^+ | \mu | 0^+ \rangle &= \langle \sigma | \mu | \sigma \rangle + \langle \pi^* | \mu | \pi^* \rangle \\ \langle {}^3\Pi_0^+ | \mu | 0^+ \rangle &= \langle 0^+ | \mu | {}^3\Pi_0^+ \rangle = \langle \pi | \mu | \pi^* \rangle \end{aligned}$$

これらの量を上と同じ近似の範囲, すなわち, 重なり積分を無視した原子軌道の重なり係数から, $B' 0^+$ 状態の平衡核間距離での, ${}^3\Pi_0^+$ と 0^+ 両状態の永久双極子モーメントの期待値と, それらの状態間の遷移モーメントを評価する。解離 0^+ 状態の双極子モーメントはほとんどゼロであり, $B' 0^+$ 状態の永久双極子モーメントは, 基底状態と同じ向きをもつ ${}^3\Pi_0^+$ 状態の永久双極子モーメントと, 基底状態と反対の向きをもつ, ${}^3\Pi_0^+$ と解離 0^+ 両電子状態間の遷移モーメントからなる。それらの相対的な大きさについては, 今までの議論の範囲内では評価できないが, ${}^3\Pi_0^+$ 状態の双極子モーメントの核間距離依存性から, 同じオーダーと考えられる。結果として, $B' 0^+$ 状態の永久双極子モーメント ($B' 0^+$ 状態の平衡核間距離での) が負になるかどうかは, 比例係数Kの大きさを含めての検討が必要となり, より詳細な定量的な考察を必要とする。実験から得られた値が基底状態の向きと反対であることから, 両電子状態間の遷移モーメントを含む項の方が ${}^3\Pi_0^+$ 状態の双極子モーメントより大きい事が言える。

第六章 総括

本研究で得られた, 知見を総括している。

基本的には, 二次 Stark 変調スペクトルには, Stark 分裂による部分と Stark 摂動による他の回転状態の混合等による遷移強度変化部分が同程度の信号強度として現れるので, 波形解析によりそれら二つが分離出来れば, 双極子モーメントの大きさだけでなくその向きも知ることが出来, 単なる Stark 分裂のみの解析からでは得られない知見が得られる。

論文審査の結果の要旨

渡部昭義提出の論文は気体二原子分子の励起電子状態における電気双極子モーメントの測定手段として新しいシュタルク変調分光法を開発し、これを用いて異核二原子分子臭化沃素の励起電子状態における電気双極子モーメントの大きさと方向を研究したもので、6章から構成されている。

分子の永久双極子モーメントの大きさと方向は分子内の電荷分布を反映する重要な物理化学量であるが、励起電子状態における永久双極子モーメントについての知見は非常に乏しく、永久双極子モーメントの大きさと共に方向が決定された例は、一次シュタルク効果を示す小数例に限られている。渡部は電子状態遷移を伴う可視域吸収スペクトル測定において交流外電場を加えるシュタルク変調分光法を用い、CWリング色素レーザーを光源とする高いスペクトル分解能によって単離した単一回転スペクトル線の波形解析から、二次シュタルク効果を示す励起電子状態の永久双極子モーメントの大きさと方向を決定する方法を開発した。

渡部はこの分光法を臭化沃素分子の $B' \leftarrow X$ 遷移、及び塩化沃素分子の $B' \leftarrow X$ 遷移と $B \leftarrow X$ 遷移に適用し、シュタルク変調スペクトル波形が、入射レーザー光の偏光方向と外電場の方向とのなす角度に依存して著しく変化するのを観測し、渡部が提案したスペクトル波形の式でこの波形変化が完全に説明できることを示した上で、波形解析から、臭化沃素の B' 励起状態の振動順位 $v = 11$ 及び $v = 15$ 、塩化沃素の B' 励起状態の振動順位 $v = 2$ 及び B 励起状態の振動順位 $v = 1, 2$ 、および 3 における永久双極子モーメントの大きさと方向を決定した。その結果、 B 励起状態の双極子モーメントの大きさが振動順位が上がるほど小さくなること、またその方向は基底電子状態の双極子モーメントの方向と同じであることを明らかにし、 B' 励起状態の双極子モーメントは B 状態のそれと比べておよそ 1 桁も値が小さく、かつその方向が逆であることを見出した。このことから半結合性 π^* 軌道の寄与が B 状態では小さく B' 状態では大きいことが示唆された。

以上、渡部昭義提出の論文は、気体分子の分光学の分野で多大の貢献をしたものであり、これは本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、渡部昭義提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。