

氏名・(本籍)	むらもと やす ひこ 村 本 泰 彦
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2266号
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	3原子分子系の振動ダイナミクスに関するレーザー分光学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 三上直彦 教授 大野公一, 手老省三 助教授 藤井朱鳥, 石川春樹

## 論文目次

1. 序
  - 1-1. SiH<sub>2</sub>分子の $\tilde{B}$ 状態における擬直線的挙動
  - 1-2. HCP分子の“異性化”反応
2. 本研究に關与する分光学的知識
  - 2-1. 直線3原子分子
  - 2-2. 非直線3原子分子
  - 2-3. 擬直線性
3. SiH<sub>2</sub>, SiD<sub>2</sub> ラジカルの $\tilde{B}$ 状態の振動ダイナミクス
  - 3-1. SiH<sub>2</sub>, SiD<sub>2</sub> ラジカルについてのこれまでの分光学的研究
  - 3-2. 本研究の目的
  - 3-3. 実験方法
  - 3-4. 結果と考察
  - 3-5. 総括
4. HCP分子の異性化障壁付近の振動ダイナミクス
  - 4-1. 序
  - 4-2. 実験方法
  - 4-3. 結果と考察
5. 総括

## 論文内容要旨

### 1. 序

多原子分子における電子基底状態の高振動励起状態は化学的には単分子分解反応や異性化反応の遷移状態に相当するので、その性質や構造から反応についての動力的知見が得られると期待される。物理

学的には、高振動励起状態に初めて現れてくる振動間の結合による振動の性質の変化やカオス的挙動などが非線形動力学の観点から興味を持たれる。その中でもポテンシャルエネルギー障壁付近における振動の質的变化は化学、物理学両方から興味を持たれる。このような高振動励起状態については理論研究が先行しているが、本論文では以下に示す2つの例について、高振動励起状態を実験的に観測し、その結果をもとに高振動励起状態における振動ダイナミクスや振動の質的变化について議論を行った。

まず初めの例として非直線3原子分子の高振動励起状態について述べる。変角振動が励起しそのエネルギーが直線構造への障壁を超えると、その平均構造は直線となり変角振動の振幅が2倍に変わりそれに伴い振動数にも変化が現れる。さらに、障壁の下では非直線分子であったものが障壁の上では直線分子的になるので、回転自由度の内の一つが振動角運動量  $\ell$  へと相関する。このような変化は擬直線性と呼ばれ、以前から多くの実験的、理論的研究がなされている。

そこで本論文ではこの非直線3原子分子としてSiH<sub>2</sub>, SiD<sub>2</sub> ラジカルを用いてOODR (Optical-Optical Double Resonance) 分光法によりこれらの分子の $\tilde{B}$ 状態の振動回転準位の観測を行った。振動回転準位の解析からこの電子状態における分子の擬直線性といった振る舞いについての考察を行った。

二番目の例はHAB型3原子水素化物の高振動励起状態である。変角振動が励起されて、ポテンシャル障壁を超えるとABH型の異性化ができる。また振動の質的性質に着目すれば障壁の下では変角振動だったものが障壁の上ではH原子がAB原子の周りを回転する運動に変わる。

このHAB/ABH系について、振動の質的变化の観点では異性化障壁において変角振動がH原子の内部回転的運動へ変化するが、この点に関して近年非線形動力学的研究がなされた。しかしながらそれに対応する実験的研究は未だなされていない。そこで本論文では、HCP分子を対象として誘導放出励起 (Stimulated Emission Pumping; SEP)分光法を用いてHCP分子の異性化反応障壁付近の高振動励起状態の観測を行った。振動回転準位の解析からH原子の非常に大振幅な運動を明らかにし、異性化反応あるいは振動ダイナミクスの観点から議論を行った。

## 2. SiH<sub>2</sub>, SiD<sub>2</sub> ラジカル $\tilde{B}$ 状態の振動ダイナミクス

SiH<sub>2</sub>, SiD<sub>2</sub> ラジカルはこれまで電子基底状態 ( $\tilde{X}$ 状態) および電子励起状態の中で $\tilde{A}$ 状態についての研究が主になされてきている。また $\tilde{A}$ 状態よりもエネルギーが低い三重項状態についての研究についてもなされてきた。しかしながら $\tilde{A}$ 状態からさらに電子励起された $\tilde{B}$ 状態に関してはいくつかの理論研究による報告がなされているのみであり、実際の観測例は報告されていない。それは $\tilde{B}$ 状態の電子配置が電子基底状態から2電子分だけ配置が異なるために1光子遷移禁制と思われること、平衡構造が $\tilde{X}$ 状態とかなり違うことから観測されなかったと思われる。

そこで本論文ではOODR分光法により、SiH<sub>2</sub>ラジカル $\tilde{B}$ 状態の観測を行った。この分光法は一度Pump光により $\tilde{A}$ 状態に励起し、そこからの蛍光をモニターする。そこに新たにProbe光を挿引し、上の状態の振動準位に遷移したときに解離が起こるとモニターしている蛍光の減少として捉える分光法である。この分光法で測定した結果 $\tilde{B}$ 状態を初めて観測した。観測した振動準位について解析した結果、振動準位の間隔から直線分子の振る舞いをしていることが示唆された。しかしながらOODR分光法で用いる中間状態の $\tilde{A}$ 状態の寿命のために中間状態として選べる準位が限られている。そのため $\tilde{B}$ 状態が直線分子の振る舞いをしているかどうかについてはSiH<sub>2</sub>ラジカルではOODR分光法では確かめることができない。そこで $\tilde{A}$ 状態の寿命が長いSiD<sub>2</sub>ラジカルを用いていくつかの中間状態を用いてOODR分光法で $\tilde{B}$ 状態の観測を行った。その結果 $\tilde{B}$ 状態が直線分子の振る舞いをしていることが確認された。また振動回転準位の解析を行った結果、振動角運動量  $\ell = 0$  と  $\ell = 2$  の準位では  $\ell = 0$  の準位のほうがエネルギーが高いと帰属された。このことはSiD<sub>2</sub>ラジカル $\tilde{B}$ 状態は単純な意味での直線分子ではなく、ポテンシャル曲面はある角度に曲が

ったところに極小点があるが零点振動準位においてすでに直線への障壁を越えており擬直線の構造をとっていることを意味している。さらに観測した振動準位から $\tilde{B}$ 状態の変角ポテンシャル曲線を求め擬直線性の解析を行った。

### 3. HCP分子の異性化障壁付近の振動ダイナミクス

HCP分子は理論計算によるとCPH型の構造は極小点ではなく極大点つまり異性化障壁( $\sim 27400\text{ cm}^{-1}$ )にあたと予想されており、 $\text{HCP} \leftrightarrow \text{CPH}$ 型異性化反応は厳密な意味での異性化反応ではない。しかしながらH原子がP原子側まで動くときCH結合からPH結合へと化学結合が組み替わるので、HCP分子の大振幅の変角運動は $\text{HAB} \leftrightarrow \text{ABH}$ 型異性化のプロトタイプとみなすことができる。これまでに分散蛍光法やSEP分光法により高振動状態の観測が行われてきた。そこで異性化準位につながるような振動準位が報告されている。しかしながら異性化障壁付近の詳細な観測は行われていない。特に異性化障壁を越えるとそれまで変角振動だった運動が内部回転的な運動へと著しく形態が変化すると期待されるが、実験的な研究は行われていない。本研究では異性化障壁付近の振動回転準位の観測とその解析を行い、それらの準位における分子の運動について考察し、変角振動から内部回転への運動の性質の変化を検討した。

本論文ではPump光により電子励起状態に励起しそこから蛍光をモニターしながらDump光を挿入し、電子基底状態における高振動励起準位に共鳴したときに起こる誘導放出過程における蛍光の減少を捉えるSEP分光法によりHCP分子の高振動励起状態の観測を行った。ちょうど振動角運動量 $\ell = 0$ の準位で内部エネルギーが $26280\text{--}26800\text{ cm}^{-1}$ の領域の観測を行った。このエネルギー領域は零点振動エネルギーを考慮するとちょうど異性化障壁に匹敵するエネルギー領域である。観測した振動回転準位からそれぞれの振動準位における回転定数を求め、回転定数の大きさをもとに振動準位の性質についての考察を行った。振動基底状態における回転定数である $0.66\text{ cm}^{-1}$ とほぼ同じ回転定数をもつ振動準位や、それよりも20%以上大きな $0.80\text{ cm}^{-1}$ の回転定数をもつ振動準位が観測された。このうち回転定数の大きな振動準位では回転量子数が大きくなると準位が分裂しているのが観測された。このような分裂はコリオリ相互作用によるものと考えられる。そこでコリオリ相互作用の情報を得るために異なる振動角運動量 $\ell = 1$ の準位の観測を行った。

これまで選択則から $\ell = 1$ の準位の観測は困難であったが、電子励起状態において摂動を起こしている準位をSEP分光の中間状態に用いることによって $\ell = 1$ の準位の観測を行った。内部エネルギーが $26400\text{--}27300\text{ cm}^{-1}$ の領域の観測を行った。 $\ell = 1$ の準位は縮重しているが、振動回転相互作用によりその縮重が解けパリティの異なる2つの準位に分裂する。パリティ分裂の大きさを調べたところ、回転定数が $0.8\text{ cm}^{-1}$ を超える非常に大きな準位ではパリティ分裂が非常に大きく、回転定数が振動基底状態と同程度の準位では小さいことが明らかとなった。パリティ分裂の大きさはCoriolis相互作用の大きさを反映するので、この結果は、予想通り非常に振幅の大きな振動準位ではCoriolis相互作用が大きく回転定数が大きくなっていることを示している。

理論計算の報告では実際の系に即したポテンシャル曲面を用いた研究を行い、 $0.80\text{ cm}^{-1}$ と大きな回転定数を与える振動準位における変角の最大振幅に対応する構造ではH原子がC原子側からP原子側へ移動していると予測されている。理論的予測と今回観測した実験結果の対応が良いことから、今回観測した振動準位ではH原子がP原子側まで近づくような大振幅の変角振動が起こっていると考えられる。そのときの構造ではCH間の距離よりもむしろPH間の距離の方が短く化学結合もCHからPHへと変化していると考えられる。つまり今回の結果は“異性化”反応に相関の深い振動準位を観測したと言える。

#### 4. 総括

本論文において3原子分子のポテンシャル障壁を超えるような振動回転準位についてOODR分光法、SEP分光法により観測をおこなった。 $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiD}_2$  ラジカルを対象として $\tilde{B}$ 状態を初めて観測し、 $\tilde{B}$ 状態で擬直線構造をしていることを明らかにした。またHCP分子を対象として異性化障壁付近の振動回転準位を観測し、H原子がP原子側まで近づくような大振幅の振動準位を観測した。

## 論文審査の結果の要旨

多原子分子の電子基底状態のポテンシャルエネルギー障壁付近における高振動励起準位は、単分子分解反応や異性化反応の遷移状態に相当するので、その性質や構造から反応についての動力的知見が得られると期待される。このような高振動励起状態については理論研究が先行しているが、理論解析を実証する実験的研究は極めて少ない。本論文では以下に示す2つの例について、高振動励起状態を実験的に観測し、その結果をもとに高振動励起状態における振動ダイナミクスや振動の質的变化について議論を行ったものである。

まず、非直線3原子分子の高振動励起状態について、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiD}_2$  ラジカルを対象として、OODR (Optical-Optical Double Resonance) 分光法を駆使して、これらの分子の $\tilde{B}$ 状態の振動回転準位の観測を行った。振動回転準位の解析からこの電子状態における擬直線性について解析し、変角振動の励起エネルギーがポテンシャル障壁を超えると、その平均構造が直線になった振る舞いを示すことを見出し、変角ポテンシャル曲線を求め擬直線性の解析を行った。

次に、HCP分子がCPHへ異性化反応を示すことに注目して、誘導放出励起(Stimulated Emission Pumping; SEP)分光法を用いて、その高振動励起状態、特に、変角振動が励起されてポテンシャル障壁を超える様な高エネルギー振動準位の観測を行った。それらの振動回転準位の詳細な分光解析によって、回転定数が異常に大きい準位の存在を見出し、その原因がコリオリ相互作用によるものであることを解明した。同時に、この分子のポテンシャルエネルギーの理論計算予測との対応を解析し、今回観測した振動準位ではH原子がP原子側まで近づくような大振幅の変角振動が起こっていることを立証し、C-H結合からP-H結合へと変化した“異性化”反応に相当する振動準位を観測した。

これらの研究成果は、多原子分子の高振動励起状態に関する精密な分光学的解析として、分子分光学分野における振動励起ダイナミクス研究に関する貴重な貢献となるものである。

以上のように、本論文は同人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。従って、村本泰彦提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。