

Near-Infrared Laser Spectroscopic Study on the Vibrational-Electronic Interaction in the CCO Radical

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16004

氏名	阿部 恒
生年月日	
本籍	千葉県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第161号
学位授与の日付	平成8年3月25日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	近赤外レーザー分光法による CCO ラジカルの振動電子相互作用の研究 (Near-Infrared Laser Spectroscopic Study on the Vibrational-Electronic Interaction in the CCO Radical)
論文審査委員	(主査) 大橋 信喜美 (副査) 松岡 慎一, 藤竹 正晴 須原 正彦, 西川 清

学位論文要旨

The $\tilde{A}(010)^3\Sigma^{(+)}$ - $\tilde{X}(010)^3\Pi(b)$, $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper})$ - $\tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ and $\tilde{A}^3\Pi_1(001)$ - $\tilde{X}^3\Sigma^-(000)$ band spectra of the CCO radical have been studied by means of high-resolution laser spectroscopy. Rotational line-assignments have been extensively made in those three bands for the first time. The complex energy level structures in the $\tilde{A}(010)^3\Sigma$ state, the $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper})$ state and the $\tilde{A}^3\Pi_1(001)$ state have been explained using the effective Hamiltonian matrices. Strong interaction has been observed to exist between the $\tilde{A}(020)$ state and the $\tilde{A}(001)$ state. It can be said from the analysis that the interaction is of Fermi-resonance type. Abnormal relations among various subband intensities have been also observed in the $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper})$ - $\tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ band spectrum, and it has been made clear that the large mixing of pure case (a) states within the upper $\tilde{A}(020)$ state causes the anomalous intensity relations.

【序】分子には電子、振動および回転の運動の自由度がある上に、これらの間には様々な相互作用が存在するために、そのエネルギーレベル構造は大変複雑なものとなる。これらのエネルギーレベル構造を解明することは、すなわち、その分子内の運動、幾何学的構造、電子構造等に関する有用な情報を得ることを意味する。従って、気相での高分解能スペクトルを観測して、回転準位構造の詳細を明らかにすることは、分子の様々な性質や振る舞いをより深くかつ正しく理解していく上で重要である。このような観点から、分子のような系の複雑なエネルギーレベル構造を、有効ハミルトニアンという概念

でどこまで正確に説明できるかということは大変興味深い。

本研究では、特に興味深い振る舞いを有するフリーラジカル（不安定分子種）を採り上げて近赤外波長領域での研究を行った。フリーラジカルは通常の実験室条件では、気相で単寿命の分子種である。これらは化学反応の中間体としてや、彗星のスペクトル、星間物質などにおいても観測されており、化学反応論や天体物理学の分野でも興味のもたれている物質である。

また、近赤外波長領域は他の波長領域に比べ、フリーラジカルの高分解能での報告があまりなされていない領域である。これは適当な光源がなかったためであるが、近年この領域における、連続で発振し周波数可変のレーザーの登場に伴って、高分解能での活発な研究が行われるようになってきている。

上に既に述べたように、分子内の様々な相互作用を正確に理解する目的で研究を行ったが、その中でも振動と電子の相互作用、特に、直線分子において変角振動が励起された時に生じるレナー・テラー相互作用に興味の中心をおいて研究を行った。この相互作用は、変角振動による軸対称性の破れから生じる振動電子相互作用で、既に多くの研究がなされているが、その大半が $S = 1/2$ のダブレット状態のもので、 $S = 1$ のトリプレット状態の報告はあまりなされていない。トリプレット状態で変角振動が励起されると、スピナー軌道相互作用とレナー・テラー相互作用により、エネルギー準位構造はダブレット状態に比べてさらに複雑になると考えられる。このような複雑な問題の正確な理解を目指し、 CCO ラジカルを実際の研究対象として採り上げ、その \tilde{A} 電子励起状態について詳細に調べた。本研究では $\tilde{A}(010)^3\Sigma^+ - \tilde{X}(010)^3\Pi(b)$ 、 $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper}) - \tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ 、 $\tilde{A}^3\Pi_1(001) - \tilde{X}^3\Sigma^-(000)$ バンドスペクトルの測定・解析を行い \tilde{A} 電子励起状態の複雑なエネルギーレベル構造の解明をすることができた。

【実験】 CCO ラジカルの生成は、 C_3O_2 （カーボンサブオキサイド）を放電により分解することで行った。 C_3O_2 20m~50mTorr を、放電の安定用およびミラーの保護のためのArまたはHeを200m~500mTorr とともに測定用のセル内に流し込み、80 mAの電流で放電した。これをメカニカルブースターポンプで排気しながら行い、セル内に CCO が常に存在するようにして測定を行った。 C_3O_2 は $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ （マロン酸）を P_2O_5 （五酸化二磷）で脱水し合成した。

$\tilde{A}(010)^3\Sigma - \tilde{X}(010)^3\Pi(b)$ バンドについては、Fabry-Perot型のレーザーダイオードを用いた

近赤外ダイオードレーザー分光法で測定した。この時の変調法は光源変調法を用いた。

$\tilde{A}^3\Pi_1(001) - \tilde{X}^3\Sigma^-(000)$ バンドおよび、 $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper}) - \tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ バンドの 13000cm^{-1} までの波数領域についての測定は、外部共振器型近赤外ダイオードレーザーを用い近赤外ダイオードレーザー分光法で行った。 $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper}) - \tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ バンドの 13000cm^{-1} 以上の波数領域については、京都大学のチタンサファイアリ

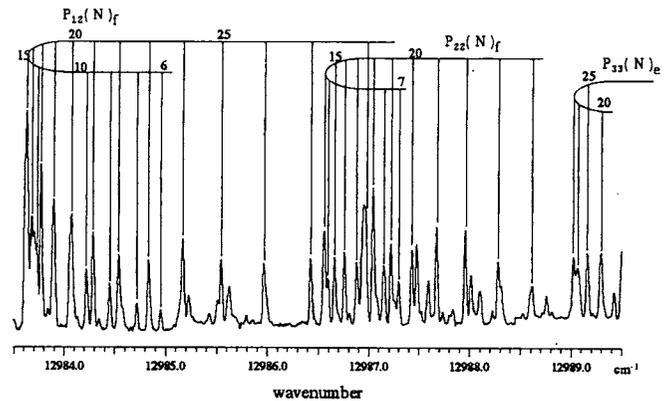


図1 $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper}) - \tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ バンドの一部
金沢大学で、外部共振器型近赤外レーザーダイオードで測定。

表1 $\tilde{A}^3\Pi_1(010)$ 状態と $\tilde{X}^3\Sigma^-(010)$ 状態の各有効分子定数 (cm^{-1})

$\tilde{A}^3\Pi_1(010)$ State		$\tilde{X}^3\Sigma^-(010)$ State	
B^{eff}	0.4071820(28)	B	0.3865212(25)
D	0.0000001281(27)	D	0.0000001975(20)
A^{eff}	-35.1667(46)	λ	0.37157(61)
A_D	-0.000163(14)	λ_D	-0.0000000177#
λ^{eff}	-0.03368(98)	λ_{\perp}	0.01675(37)
λ_J	-0.0001820(57)	γ	-0.000554(22)
λ'_{\perp}	-0.00758(88)	ϵ_{aa}	-0.0486(59)
$\lambda'_{\perp J}$	-0.0001220(37)	q_i	0.00092133(35)
γ^{eff}	0.000748(43)	v_0	379.53356(63)
γ_J	-0.000000394(51)		
$\epsilon\omega_2$	104.4993(11)		
$(\epsilon\omega_2)_J$	-0.0006335(30)	rms	0.0045
ω_2	594.7514(19)	533 transitions	
$T^{\text{eff}}_v(\Sigma)$	12241.34365(43)		

() 内の数値は標準偏差を示し、桁は定数の末尾の桁に一致している。また、#で示してある定数は、電子基底状態の定数に固定して最小自乗法解析を行った。

ングレーザーを用いた近赤外レーザー分光法で測定を行った。 $\tilde{A}^3\Pi(001) - \tilde{X}^3\Sigma^-(000)$ バンドおよび $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper}) - \tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ バンドの測定の変調法は全て放電変調法で行った。図1にこのようにして測定された $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper}) - \tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ バンドスペクトルの一部を示す。

【結果】 $\tilde{A}^3\Pi(010)$ 状態についてはレーナー・テラー相互作用の寄与を考慮した有効ハミルトニアン行列を作成し、これを用いて実測のデータから得られたC C Oの $\tilde{A}^3\Pi(010)$ 状態のエネルギーレベル構造を、ほぼ測定誤差の精度で説明することができた。また $\tilde{A}^3\Pi(010)$ 状態の各分子定数を決定することもできた。(表1)

$\tilde{A}^3\Pi(020)$ 状態と $\tilde{A}^3\Pi(001)$ 状態については、 $\tilde{A}^3\Pi(001) - \tilde{X}^3\Sigma^-(000)$ バンドおよび、 $\tilde{A}(020)^3\Pi(\text{Upper}) - \tilde{X}(000)^3\Sigma^-$ バンドの測定データから $\tilde{A}^3\Pi(020)$ 状態と $\tilde{A}^3\Pi(001)$ 状態とが、強く結合していることが確認できたため、 $\tilde{A}^3\Pi(020)$ 状態と $\tilde{A}^3\Pi(001)$ 状態の解析には、両状

表2 $\tilde{A}(020)$ 状態と $\tilde{A}(001)$ 状態の各有効分子定数 (cm^{-1})

$\tilde{A}(020)$		$\tilde{A}(001)$		
B	0.406382(45)	B	0.40584(10)	
D	0.00000235(10)	D	0.00001046(38)	
A	-35.614(70)	A	-35.00 [#]	H_{int} 39.522(33)
A_J	0.00000925(81)	A_D	0.347(14)	H_{int_J} 0.002171(54)
λ_J	0.000204(49)	A_{JJ}	-0.00001191(43)	
q_v	0.001290(25)	P_v	0.0334(11)	
o_v	1.2836(60)	q_v	0.003837(79)	
$RT(0)$	104.0 [#]	T	12934.782(17)	rms 0.0096
$RT(2)$	-10.00(17)			358 transitions
T	12833.913(58)			

()内の数値は標準偏差を示し、桁は定数の末尾の桁に一致している。[#]の定数は $\tilde{A}(010)$ で得られた値を参考にして、表の値に固定してある。

態を同時に取り込んだ有効ハミルトニアン行列を作成して解析を行い、両状態が絡みあった複雑なエネルギーレベル構造の解明を行うことができた。また両状態間の相互作用はフェルミ型で説明できることがわかり、その相互作用の大きさも見積もることができた。その他の分子定数についても精度よく決定することができた。(表2)

さらに $\tilde{A}^3\Pi(020)$ 状態については遷移の吸収強度に関する考察も行った。遷移の強度については、2原子分子の電子遷移の強度に関する理論の報告が既になされており、その

理論により一般的な考察は行えていたが、実際の測定においては、その理論では強い吸収が期待されるような遷移でも観測されないということがしばしばあった。しかし、今回この原因として、様々な相互作用の寄与による状態間の混ざりがこの問題に関与している可能性が実際に示された。特に本研究のような、レナー・テラー相互作用やフェルミ共鳴などの影響により状態間の混ざりがかなり大きくなる場合には、その状態への遷移は通常の遷移とは異なり、各遷移成分によって吸収強度に大きな差がでていた。この問題を、状態間の混ざりが原因と考えて解析を行った結果、実測のデータを定性的に説明することができた。

このような研究成果の詳細について、 $\tilde{A}^3\Pi(010)$ 状態に関しては第2章で述べてあり、 $\tilde{A}^3\Pi(020)$ 状態と $\tilde{A}^3\Pi(001)$ 状態に関しては第3章で述べてある。

学位論文の審査結果の要旨

提出された論文の内容の各審査員による検討並びに論文審査会（平成8年2月5日開催）での口頭発表・質疑応答の結果を踏まえ、全審査員での協議により以下のように判定した。

本論文は、振動・電子間の相互作用の影響が回転エネルギーの上に顕著に現れることで知られるCCOラジカルを取り上げ、そのA電子励起状態でのエネルギーレベル構造や振電相互作用などの様相について論じたものである。直線型ラジカルCCOは電子基底状態(X)が Σ 状態で、第一電子励起状態(A)が Π 状態であることはすでに知られており、本論文が特に研究の対象とした点は、三重項状態でのスピン-軌道相互作用に加えて変角振動励起状態と Π 電子状態との間の相互作用が回転スペクトルの上に如何なる姿で現れるかである。本研究では、A電子励起状態での変角振動(010)および(020)並びにCC伸縮振動(001)状態への振電遷移バンドが高分解能レーザー分光法により研究された。主な成果は次の通りである。

- (1) 帰属された1000本近くのスペクトル線データに基づき、A(010)、A(020)及びA(001)状態での電子-振動-回転エネルギー構造が詳細且つ正確に特定された。
- (2) 三重項状態でのスピン-軌道相互作用、レナー・テラー振電相互作用並びに回転運動を含む系のハミルトニアンについてこれを再定式化することにより導出した有効ハミルトニアン行列を用いて、帰属されたエネルギー準位の大半が、ほぼ測定精度内で記述され得ることを示すとともに、各状態での分子定数を精密に決定した。
- (3) A(020)準位はこれ自身のエネルギー準位の分裂に加えてA(001)準位に近接することから、その回転エネルギー構造は大変複雑なものであったが、両準位間の相互作用項を取り入れての最小自乗法解析やスペクトル強度についての考察を行うことにより、正確な回転エネルギー準位の帰属を得るに至った。

試料の合成に始まり、ラジカルの生成、スペクトル測定、有効ハミルトニアン行列の導出、スペクトル解析に至る過程を着実に踏まえた上で以上のような成果を記した本論文は博士論文に値するものと判定する。