

## 論文の内容の要旨

論文題目    Complex Vibrational Structure of Electronically Excited  $C_3$   
by Laser Spectroscopy

レーザー分光学による  $C_3$  の電子励起状態の複雑な振動構造の解明

氏名    出羽 光明

1.  $C_3$  の電子励起状態

1882年に彗星中からの発光スペクトルが観測されて以来、 $C_3$ の電子遷移に関して数多くの研究がなされている。紫外の広い領域 (340 - 410 nm) に強い  $\tilde{A}^1\Pi_u - \tilde{X}^1\Sigma_g^+$  遷移、またこれよりやや短波長の領域 (270 - 310 nm) には別の弱い遷移の存在が報告されている。 $\tilde{A} - \tilde{X}$  遷移は、電子配置が  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4$  である  $\tilde{X}$  状態から  $3\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  の電子遷移である。一方、より短波長の遷移の電子帰属はまだ不確かだが、ab-initio 計算の結果をもとに  $^1\Delta_u (1\pi_u \rightarrow 1\pi_g)$  または  $^1\Pi_g (4\sigma_g \rightarrow 1\pi_g, 3\sigma_u 1\pi_u \rightarrow 1\pi_g^2)$  への振電許容遷移の可能性が考えられていた。

$C_3$  のような直線3原子分子の縮重電子状態においては、縮重変角振動 ( $v_2$ ) モードについての分子内ポテンシャルが、電子軌道角運動量と  $v_2$  モード振動角運動量の相互作用に由来する Renner - Teller 効果によって2つに分裂する。その分裂の程度は分子によって異なり、場合によっては曲がった分子構造を安定とするポテンシャルが形成されることがある (例、 $HO_2^+$ ,  $NH_2$ )。また、反対称伸縮 ( $v_3$ ) 振動モードについては、そのポテンシャルが他の電子状態の影響を受けて非調和になる場合がある (例、 $BO_2$ ,  $CO_2^+$ )。すなわち、電子状態における振動は、そのポテンシャル自身への影響、他の電子状態から影響の重要な情報を含んでいることがわかる。

実際の実験データからこのような振動の情報を引き出す際、観測したスペクトルが複雑となつて、それぞれの振電バンドの帰属をつけることがしばしば困難となる。複雑なスペクトルを解釈するためのアプローチとしては、実験的には i) 超音速ジェットに波長可変レーザーを組み合わ

せる、ii) 光-光二重共鳴法といった2つ以上のレーザーを組み合わせ遷移選択則により分離するといった方法が知られている。一方、解析的手法としては統計フーリエ変換法や拡張相関関数法といった統計解析が報告されているが、実際振電バンドの帰属がこれらにより行われた例はなかった。

本博士論文では、一貫して分光学的情報が限られていた  $C_3$  の電子励起状態に着目し、 $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移と深紫外領域における遷移の詳細な測定および解析から、それらの未知の振動を明らかにすることを試みた。私のとった方法は、a) 個々の振電バンドの回転構造の対称性に着目し分光学的な解析を確実に行う、b) より複雑な構造については a) に加えて統計的手法を適用するということである。その結果として、以下に述べるように  $C_3$  の電子励起状態において未知の振動に関する情報を引き出すことが可能であることを示した。

## 2. $\tilde{A}^1\Pi_u$ 状態

$C_3$  の  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移のレーザー誘起蛍光スペクトル (LIF) は、超音速ジェットで冷却しているにもかかわらず複雑で、それぞれの振電バンドを帰属することは特に短波長側の領域で困難であった。この理由のひとつは、 $\tilde{A}$  状態における  $\nu_3$  振動数が未知であったためである。この状況で、私は遷移の短波長領域にこれまで未報告の8つの  $\Sigma-\Sigma$  型バンドが存在することに気がつき、これらを  $\nu_3$  振動の関係した振電許容遷移ではないかと考えた。そう仮定すると、8つのうち最もエネルギーの低いバンド (図1) は振動の対称性から  $\tilde{A}(0,1^+,1) - \tilde{X}(0,0,0)$  遷移との帰属が予想された。この帰属をもとに、振動非調和性を無視して  $\nu_3$  振動数を予測すると  $539\text{ cm}^{-1}$  と非常に低い値となった。これまで、 $\nu_3$  振動数は  $\tilde{A}(0,0,2)$  の振動エネルギーが約  $1672.7\text{ cm}^{-1}$  であることから、およそ  $890\text{ cm}^{-1}$  程度ではないかと考えられていた。

そこで、この  $539\text{ cm}^{-1}$  という値を実証するために、 $^1\Pi_g - ^1\Sigma_g^+$  型の  $\tilde{A}(0,0,1) - \tilde{X}(0,0,1)$  ホットバンドを高分解能で検出できないかと考えた。その結果、 $23177.174\text{ cm}^{-1}$  にこの型のバンドを見出し (図2)、 $\nu_3 = 541.7(1)\text{ cm}^{-1}$  という非常に低い値を初めて導き出すことができた。この帰属は、 $\tilde{A}(0,2,1)$ ,  $\tilde{A}(0,2^+,1)$ ,  $\tilde{A}(1,0,1) - \tilde{X}(0,0,1)$  の3つのバンドをさらに検出することにより確かであるとした。

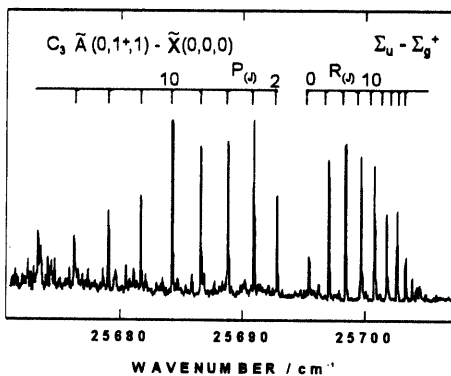


図1、 $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$  型回転構造の  $(0,1^+,1) - (0,0,0)$  遷移

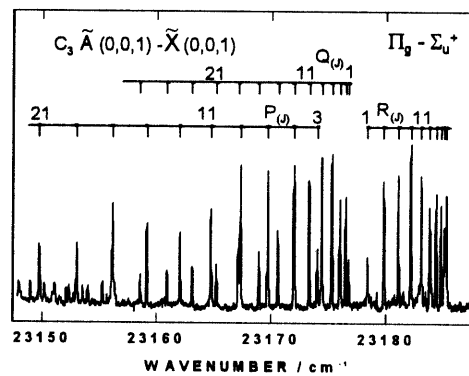


図2、 $^1\Pi_g - ^1\Sigma_u^+$  型回転構造の  $(0,0,1) - (0,0,1)$  遷移

以上の結果から、 $E(0) = 541.7$ ,  $E(1) = 1130.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $E(v) = G(0,0,v+1) - G(0,0,v)$ ) という非調和な準位間隔が求まり、 $v_3$  ポテンシャルが一体どういう形状となっているのか興味を持った。そこで、8つの  $\Sigma$ - $\Sigma$  型バンドの帰属において4つが  $v_3 = 3$  の量子数を持つことから、これらを用いて  $\tilde{A}(0,0,3)$  の振動エネルギーを推定したところ、 $E(2) = 1092.8 \text{ cm}^{-1}$  という値が得られた。これら3つの振動準位エネルギーを  $V = a q^2 + b q^4$  形のポテンシャルにフィッティングしたところ、図3に示すような2極小形状が得られ、障壁の高さが  $283.8 \text{ cm}^{-1}$  であることがわかった。また、この非調和性は他の電子状態 ( ${}^1\Pi_g$ ) との  $v_3$  振動を通じた振電相互作用によるものと解釈した。

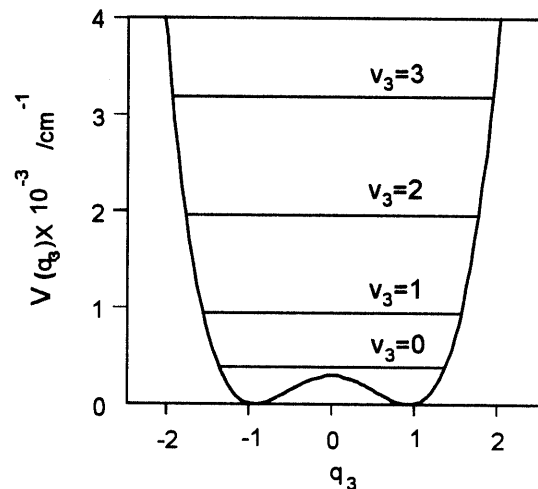


図3、決定した  $\tilde{A}^1\Pi_u$  状態の  $v_3$  ポテンシャル

### 3. 深紫外領域

比較的波長の短い紫外領域 (266 - 310 nm) において、非常に複雑なスペクトルが現れることがこれまで報告されていた。しかしながら、その複雑さのために計 12 本の振電バンドが回転解析されているだけであった。すなわち、この深紫外領域のスペクトルがどの電子励起状態への遷移であるかの帰属さえ明確にされておらず、かつ振動の情報は全くわかっていなかった。これは、主にこの領域に現れるバンドが非常に数多く複雑であり、解析が困難であったことによる。

そこで、この波長領域に現れるスペクトルの電子励起状態の帰属及びその振動の解明を目的として、まずこの領域に現れる振電バンドそれぞれの回転構造が分離できるだけの高分解能測定 (LIF) を行った。その結果、スペクトル全体として 173 本の振電バンドからなることがわかった。測定したバンドのエネルギー値のみを用いて、その振動構造を導くことは複雑さのためやはり困難であった。そこで、次にそれらの振電バンド 1 本 1 本の回転解析を詳細に行った。その結果、77 本が  $\Sigma$ - $\Sigma$  型、68 本が  $\Pi$ - $\Sigma$  型であることがわかり(残り 28 本は不明)、それぞれ回転パラメータを決定した。得られた上の電子状態の回転定数の平均値は、 $\Sigma$ 、 $\Pi$  の振電準位についてそれぞれ  $0.395(14)$ 、 $0.398(17) \text{ cm}^{-1}$  と近い値になった。このことは、 $\Sigma$  と  $\Pi$  の振電準位の両方の電子励起状態が同じであるためと考えた。また、この平均の回転定数から見積もった平均 C-C 結合距離は、 $1.331(25) \text{ \AA}$  となり、 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  基底状態のそれより  $0.054(25) \text{ \AA}$  だけ長くなった。このエネルギー領域に存在が予想されている電子励起状態は  ${}^1\Delta_u$  と  ${}^1\Pi_g$  である。このうち、 ${}^1\Delta_u$  状態は  $\tilde{X}$  状態における  $1\pi_u$  の強い結合性電子軌道から  $1\pi_g$  の非結合性電子軌道への電子遷移であることから、平衡 C-C 結合距離は  $\tilde{X}$  状態より長くなることが予想される。一方、 ${}^1\Pi_g$  状態は  $\tilde{X}$  状態における  $4\sigma_g$  の非結合性電子軌道から  $1\pi_g$  の非結合性電子軌道への電子遷移であり、平衡 C-C 結合距離は  $\tilde{X}$  状態とあまり変化しないと予想される。よって、上の電子状態としては、 ${}^1\Pi_g$  状態よ

りも  ${}^1\Delta_u$  状態の可能性を考えた。しかしながら、 ${}^1\Pi_g$  状態であっても、高振動励起準位であれば振動の非調和性により C-C 結合距離が伸びる可能性があった。

次に、振動の情報を引き出すために、 $\Sigma$ - $\Sigma$  型と  $\Pi$ - $\Sigma$  型に分離したスペクトルに対して、それぞれコンボリューション及びフーリエ変換の二つの統計的手法の適用を行った。それぞれ型のスペクトルに対して、コンボリューションを行った結果を図 4 に示す。それぞれの型のスペクトルについて、ほぼ等間隔のプログレッションが現れていることがわかる。さらに、このプログレッションの周期、及びさらに他の振動周期が存在しないかを見出すために、 $100\text{ cm}^{-1}$  の幅でコンボリューションを行ったスペクトルに対し、それぞれフーリエ変換を行った結果が図 5 である。結果として、二つの型とも前に述べたほぼ等間隔のプログレッション由来の約  $940(60)\text{ cm}^{-1}$  の振動周期を見出し、それを  $\nu_1$  振動によるものと帰属した。この約  $940(60)\text{ cm}^{-1}$  という値は、 $\tilde{X}$  状態の  $1224.5\text{ cm}^{-1}$  よりかなり低い値である。また、この  $\nu_1$  プログレッションがほぼ等間隔であることから、上の電子状態の低い振動準位への遷移であると考えた。よって、先に述べた電子軌道の遷移を考えると、可能性のある二つの電子励起状態のうち  ${}^1\Delta_u$  状態の低い振動準位への遷移が明るく見えていると考えた。というのは、 $\tilde{X}$  状態より C-C 結合が弱くなった結果として  $\nu_1$  振動数も低くなったと説明できるからである。さらに、フーリエ変換の解析から、 $\Sigma$ - $\Sigma$  型については  $2\nu_2^+ = 336\text{ cm}^{-1}$ 、 $\Pi$ - $\Sigma$  型については  $2\nu_2^{(+)} = 401\text{ cm}^{-1}$  と  $2\nu_2^{(-)} = 275\text{ cm}^{-1}$  という値を導き出した。

$\Sigma$ - $\Sigma$  型と  $\Pi$ - $\Sigma$  型バンドが現れたことは、Herzberg-Teller effect によりエネルギー的に近いそれぞれ  ${}^1\Sigma_u^+ - \tilde{X}{}^1\Sigma_g^+$  と  $\tilde{A}{}^1\Pi_u - \tilde{X}{}^1\Sigma_g^+$  遷移の遷移強度を受けた振電許容遷移であると説明することができる。また、この波長領域に現れるスペクトルは、 ${}^1\Delta_u$  状態への遷移が明るく見えているだけであれば単純になるはずである。しかしながら、スペクトルが複雑であることの原因は、本来暗い  ${}^1\Pi_g$  状態への遷移が高振動励起準位において  ${}^1\Delta_u$  状態と振電相互作用し、波動関数が混合した結果遷移強度を受けて現れているためと結論づけた。

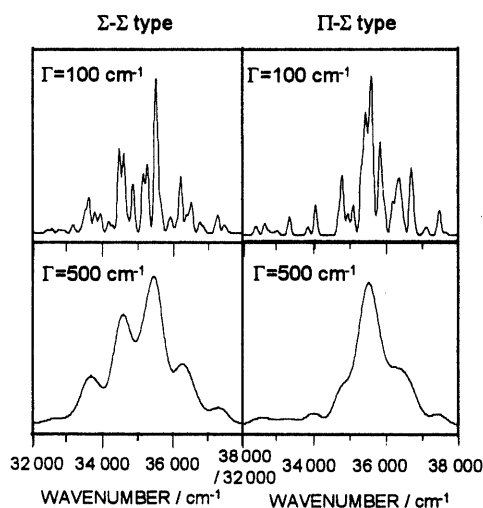


図4、 $\Sigma$ - $\Sigma$  型と  $\Pi$ - $\Sigma$  型バンドに対するコンボリューションスペクトル ( $\Gamma=100, 500\text{ cm}^{-1}$ )

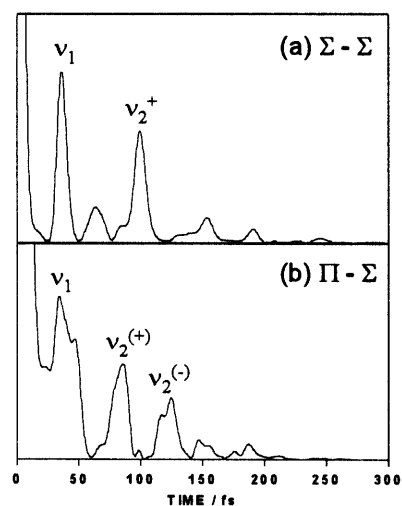


図5、 $\Sigma$ - $\Sigma$  型と  $\Pi$ - $\Sigma$  型バンドのコンボリューションスペクトル ( $\Gamma=100\text{ cm}^{-1}$ ) に対するフーリエ変換