

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 出羽 光明

序

1882年に彗星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は多くの研究がなされてきている。にもかかわらず、その電子遷移は多くの未解決の問題を抱えている。本論文は、レーザー励起蛍光分光法によりこれらの問題の解明を目指したものである。本論文は全体で4章からなり、第1章は先行する研究結果のレビュー、研究の動機付けなどの導入の説明にあてられ、第2章は C_3 分子の第一電子励起状態の禁制遷移の観測により、反対称伸縮振動モードの振動数を初めて決定したことをまとめている。第3章ではこのような禁制遷移のバンドの系統的な観測と、その解析に当てられており、第4章では、より短波長の波長領域のスペクトルの観測と、その解析が示されている。

本論文では、炭素棒のレーザー蒸発法により超音速ビーム中に生成した C_3 分子の電子スペクトルを、レーザー励起蛍光分光法により詳細に研究したものである。 C_3 は、可視領域のスペクトルが古く1882年に観測されていたが、それが C_3 分子によるものであることが確認されたのは1951年のことである。それ以来数多くの研究がなされてきているが、もっともよく調べられている第一電子励起状態が縮重した電子状態を持つ直線分子であることもあり、そのスペクトルが非常に複雑な構造をしており、いくつかの未解決の問題を持っていた。本研究では、超音速ビーム中で効率的に C_3 分子を生成することにより、複雑なスペクトルの単純化に成功するとともに、この可視のバンドの詳細な解析を行った。

特筆すべき成果は、第2, 3章に記述されているように、このバンドでは通常は禁制である、反対称伸縮振動モードの励起状態への電子遷移を帰属することができたことである。単にこの振動モードの振動数を詳細に決定したことにとどまらず、その振動の間隔が極めて異常であることを広い範囲のスペクトルの詳しい観測で見いだした。この実験結果に基づく解析の結果、この分子の第一電子励起状態は、直線構造をとっているが、非等価なCC結合長を持つことを初めて明らかにした。更に、これをより高い電子励起状態からの振電相互作用によるものと結論づけた。対称な分子の電子励起状態がこのように非等価な結合を持つ例はいくつか知られているが、 C_3 のような基本的な分子でこのような結果が得られたことは、分子構造論の立場からも興味深い重要な結果である。

第4章は、可視から近紫外に広がる第一電子励起状態のスペクトルより更に短波長な領域に広がるスペクトルに対する、詳細な研究の説明に当てられている。この領域のスペクトルの観測の報告はいくつかなされていたが、その構造が第一電子励起状態に比べ更に複雑なため、ほとんど系統的な解析がなされていなかった。本研究では、266–310 nm の広い領域にわたって網羅的な実験を行い、173本の振電バンドを観測した。更にそれらの振電バンドの詳細な回転解析を行うことにより、これらのうち77本が $\Sigma-\Sigma$ 型、68本が $\Pi-\Sigma$ 型のバンドであることを確認した。

そのスペクトルの構造は、極めて複雑で通常的手法による電子遷移の帰属、解析は不可能であると判断し、統計的手法による解析を行った。その結果、 $\Sigma-\Sigma$ 型、68本が $\Pi-\Sigma$ 型のバンドそれぞれに対していくつかの振動数を帰属することができた。この結果に基づき電子励起状態の極めて複雑な振電構造は、互いに近接した3つの電子状態が複雑な相互作用を行っていることに起因していることを明らかにした。

このように、本研究は C_3 分子という極めて基本的な分子を取り上げ、その電子励起状態の詳細を明らかにしたもので、その学術的な価値は極めて高いと評価できる。なお、これらの研究結果は、すでに3報の論文として印刷公表されており、いずれも論文の提出者が主体となり実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断した。

よって本審査委員会は、博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。