

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 本良 千隼

短寿命の不安定分子種は化学反応過程の研究に重要なものであり、その研究は大気科学や、燃焼化学、星間化学などとも強い関連を持っている。しかしながら、様々な化学反応中で重要性が指摘されているにもかかわらず、未だにその構造、電子状態などの詳細が解明されていないラジカル種も多い。本研究で論文提出者は、 C_3N と $SiNSi$ を取り上げ、それらの詳細な分光学的研究を行った。特に、これらのラジカル種の関与する化学反応ダイナミクスを議論する際の基礎となる電子励起状態の詳細と、複数の電子励起状態間の相互作用の詳細な解明を目指した。

論文は全体で4章からなり、第1章は一般的な導入に当てられている。ここでは C_3N のような炭素鎖ラジカルやシリコンを含む分子の研究の意義が、特にそれらの分光学的研究の持つ意味を中心に議論され、さらに星間化学における当該ラジカルのスペクトル観測の重要性が指摘されている。また、本論文で取り上げた二つのラジカル種に共通なテーマとなっている、縮重した電子状態を持つ直線分子に特有な振電相互作用である Renner-Teller 効果の説明と、その研究の意義が与えられている。続いて第2章では、本論文で取り上げた分子の一つである C_3N の分光についてまとめられている。第3章は、もう一つの分子種である $SiNSi$ の結果がまとめられており、第4章でこれら二つの分子種をまとめた議論が行われている。以下、個別の結果について説明する。

第2章で取り上げ、議論されている C_3N ラジカルは、30年あまり前に星間分子として検出された炭素鎖ラジカルの一つで、星間化学研究の鍵ともなっている重要な分子種である。近年理論計算により、中赤外域に第一電子励起状態が存在することが指摘され、その電子構造に興味を持たれていた。この第一励起状態は、その後、近紫外域の蛍光の分光から実際に波長約5ミクロンの領域にあることが確かめられたが、その詳細は明らかになっていなかった。本研究では、この状態の観測に、2台のレーザー光により紫外域の電子遷移を経由し

てより長波長のエネルギー準位の情報を得るといふ、誘導放出分光法を適用した。 C_3N のような不安定分子の分光にこのような手法を用いるのは、実験技術的には困難であったが、本研究では他の方法では得られない高い分解能のスペクトルを観測することができた。このようにして得た詳細なエネルギー準位構造の解析から、第一電子励起状態の位置を正確に決定したのみならず、電子基底状態と近紫外域の第二励起状態では、このラジカルが直線構造を取っているのに対し、問題の第一電子励起状態はわずかに曲がった非直線の構造を取っていることを明らかにした。また、この結果を裏付けるために高精度の分子軌道計算を行い、第一電子励起状態の位置、その構造など定性的に実験結果を支持する結果を得ている。

第3章では、 $SiNSi$ ラジカルを取り上げその電子スペクトルの観測と、観測した電子励起状態の帰属、電子励起状態間の相互作用の解析などを行っている。このラジカルは、これまで極めて限られた実験データしかなかったものであるが、本研究では、近紫外域にこのラジカルのもと考えられる一連のスペクトルを観測し、その詳細な解析からそれらが対称性の異なる二つの電子状態への遷移に帰属できることを明らかにし、そのエネルギー準位構造を解明した。その結果、基底状態とこれらの励起状態は $SiNSi$ の結合をした直線構造を取ることが明らかにした。また、縮重した状態で存在する Renner-Teller 効果も観測し、その詳細を明らかにした。

さらに、これらの励起状態からの蛍光を分光することで、可視域に別な電子励起状態が存在することを初めて見いだした。それを基に、直接可視域の分光を行うことで、それらの電子状態への遷移も観測し、実際にそのような電子励起状態が存在することを確認した。シリコンは炭素と同族であり、 $SiNSi$ は CNC と等電子価の分子である。そのため、その電子状態には一定の対応関係があると予測される。実際、近紫外域に観測され、同定された電子遷移は、CNC のそれと性格の近いものであったが、可視域のそれは、対応のとれないものであった。これは理論計算で予測されていた非直線の $SiNSi$ に関連するものと考えられ、炭素原子とは異なるシリコンの化学結合の特異性を反映したものと解釈された。

第4章では、これらの一連の結果から得られた知見が、それぞれの分子の特徴を中心に、電子状態間の振電相互作用を軸として、まとめて議論されている。

このように、本研究は、星間化学や様々な化学反応過程で重要と考えられている二つのラジカル種を取り上げ、そ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、現在投稿論文としてまとめているところである。これらの結果は、遠藤泰樹、住吉吉英との共同研究（第2章の内容に関してはその他に星名賢之助との共同研究、第3章の内容に関しては、その他に福島勝との共同研究）であるが、ほとんどすべての内容は論文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。