

氏 名 並 木 恵 一

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第255号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 3d遷移金属を含む二原子フリーラジカルのマイクロ波分光

論文審査委員 主 査 教 授 岩田 末廣
教 授 花崎 一郎
教 授 齋藤 修二
助 教 授 見附 孝一郎
教 授 谷本 光敏(静岡大学)

1. 序論

遷移金属を含む短寿命分子の多くは、低いエネルギー領域に多くのスピン多重度の高い電子状態を持つ。このため、電子状態間および副準位間に大きな摂動が存在することが多い。電子配置の違いによる分子構造および相互作用の変化を解明することは分子分光学的に興味深い問題である。しかし、このような摂動はスペクトルを非常に複雑にし、解析を困難にするために多くの電子状態の明確な描像を得ることが困難であった。遷移金属を含む短寿命分子の高分解能分光の報告例はこれまで主としてレーザー誘起蛍光(LIF)法や分散蛍光法などの光の領域の測定に限られている。しかも、摂動の解析を行い、詳細な分子構造および電子構造の検討を行った例は極めて限られている。

マイクロ波分光法は基底状態の分子定数を精度良く決定できる手法の一つである。特にフリーラジカルの場合、得られた微細構造および超微細構造定数は電子スピン、核スピンを通じて電子構造を反映するため、電子基底状態の分子定数であるにもかかわらず、電子励起状態からの情報を与える。しかし、遷移金属を含む短寿命分子の測定の場合、十分な量のラジカルをマイクロ波吸収セルの中に生成させるのは容易ではなく、報告例は極めて少ない。

本研究では、マイクロ波分光に適した含遷移金属ラジカルの新しい生成法を開発し、生成した含遷移金属ラジカルのマイクロ波スペクトルを測定、解析することによりこれらのラジカルの分子構造および電子構造に関する新たな知見を得た。

2. 含遷移金属短寿命分子の生成方法

一般に、金属を含む簡単な分子は金属蒸気と他の化合物との反応により生成されている。しかし、遷移金属の融点は非常に高いため、蒸気を用いる生成法は非常に限定される。遷移金属を含む分子の電子スペクトルの測定には、高温金属蒸気を用いる代わりに、しばしばスパッタリング法が用いられている。しかし、この方法は元素によっては生成効率が非常に低いため、ある程度の生成量が要求されるマイクロ波分光法に適用することは困難であった。

本研究は、マイクロ波スペクトルの測定において報告例が少ない直流スパッタリング法を新たに開発し、これを用いて遷移金属を含む様々なフリーラジカルを気相中に生成した。これまで主に用いられてきた金属陰極のスパッタリング法のほか、ラジカルによっては陰極上に固体の金属化合物を置くことにより効率良く生成できることを新たに見出した。このような方法により、MnO、CoO、CuO、NiO、TiO、およびTiNをマイクロ波吸収セル中に生成し、それらの回転スペクトルを測定することが可能になった。特に、この方法はNiO、TiO、およびTiNの測定に効果的であり、他の生成方法と比べて高感度の測定が可能になった。これまで金属化合物のスパッタリング法の詳細な議論はなされていなかったが、金属を含むフリーラジカルの研究に対し、非常に有効な手法であることが明らかになった。

3. 遷移金属酸化物ラジカルのマイクロ波分光

(1) MnO($X^{\circ}\Sigma^{+}$)のマイクロ波スペクトル

ステンレス陰極上に置いたMn粉末のスパッタリング法によりMnOを生成し、その回転スペクトルを初めて測定した。これまで高分解能の電子スペクトルの測定が行われたが、その

スペクトルは非常に複雑であり、解析が困難であった。本研究は、測定したマイクロ波スペクトルを解析することにより、初めて分子定数を詳細かつ精度良く決定した。特に、高いスピン多重度 (≥ 4) をもつラジカルに固有な3次 (γ_s) および4次 (θ) のスピン-軌道相互作用、またフェルミ接触相互作用に対するスピン-軌道相互作用歪み (b_s) を精度良く求めた。このような分子定数が報告された例は非常に限られている。また、決定した微細構造および超微細構造定数を検討した結果、これらの定数に影響を及ぼしている主な電子状態が $C^6 \Pi$ 状態であることを明らかにした。さらに、超微細構造定数から電子基底状態での電子配置に関する知見を得た。

(2) $CoO(X^4 \Delta)$ のマイクロ波スペクトル

紫外領域に現れる CoO の電子スペクトルは非常に複雑であり解析が困難であった。しかし、1993年にフーリエ変換赤外(FTIR)発光分光法およびLIF分光法による高分解能スペクトルが測定され、その解析から電子基底状態の回転、微細構造、および超微細構造に関する分子定数が明らかにされた。エネルギーが低い2つの準位($^4 \Delta_{7/2}$ 、 $^4 \Delta_{5/2}$)についてのみ高分解能スペクトルの測定が行われたので、電子構造を反映する微細構造定数は精度良く求められていない。また、LIF分光法により Co の核スピンによる超微細分裂が測定されたが、マイクロ波分光法と比べて分解能が劣るため詳細な定数は決定されていなかった。本研究では、 $^4 \Delta_{7/2}$ および $^4 \Delta_{5/2}$ 状態の回転遷移を測定し、解析することにより回転定数および超微細構造定数を精度良く決定した。得られた超微細構造定数(a, c)から、基底状態の対電子の 4π 軌道は主に Co の $3d$ 軌道により形成されることが明らかになった。

(3) $NiO(X^3 \Sigma^-)$ のマイクロ波スペクトル

高分解能分光の報告としてはFTIR発光スペクトルの測定およびLIFスペクトルの測定があるが、純回転スペクトルの測定は報告されていない。本研究は、新しい手法として NiO 粉末のスパッタリングを用いることにより、初めてマイクロ波スペクトルを測定し、分子定数を精度良く決定した。さらに、振動励起状態および Ni の同位体まで測定することにより、平衡核間距離での分子構造を精度良く決定した。

4. まとめ

生成法として新しい直流スパッタリング法を開発することにより、遷移金属酸化物および窒化物ラジカルを気相中に効率良く生成した。特に従来用いられている金属陰極のスパッタリングだけでなく、新たに固体の金属化合物を用いることによりラジカルの生成効率を向上させた。その結果、数種のラジカルのスペクトルを測定し、解析することでそれぞれのラジカルの基底状態の分子定数を詳細かつ精度良く決定した。特に高いスピン多重度をもつ MnO については高次の摂動項まで精度良く決定し、電子状態間での摂動について詳細な情報を得た。また、これらの結果を総合的に解釈することにより、遷移金属の系統的な変化により基底状態の対電子の振る舞いやその分布の変化、それに伴う分子構造の変化などの含遷移金属ラジカルの全体的な知見を得ることが可能になった。

審査結果の要旨

本申請論文は、含遷移金属ラジカルの新しい生成法を開発し、これを用いていくつかの含遷移金属ラジカルの回転スペクトルを初めて明らかにした上で、得られた分子定数に基づきそれらのラジカルの分子構造、電子構造を検討したものである。

本論文は4章からなり、第一章では遷移金属を含む短寿命分子スペクトルの特徴とその分光法の概説を行い、マイクロ波分光法の適用例とその問題点についての考察を行っている。第二章は遷移金属を含む短寿命分子のこれまでの生成法の検討を行った上で、放電電極の代わりに金属化合物からのスパッタリングにより重金属化合物を効率よく気相で生成する、これまで試みられたことのなかった新しい方法を提案し、その方法の適用により得られた成果を概説している。第三章では、第二章で述べた新しい重金属化合物生成法によって検出に成功した、3d金属を含む6個の酸化物及び窒化物ラジカル(MnO, CoO, NiO, TiO, CuO, TiN)のマイクロ波スペクトルの初めての検出、ならびにスペクトルの解析の詳細を記述している。さらに、それぞれの場合について、得られた分子定数から、分子構造や電子構造についてどのような知見が得られるかを概説し、それぞれのラジカルの物理的特徴を明らかにしている。特に、 $MnO(X^6\Sigma^+)$ については、測定したスペクトルをマイクロ波分光の周波数精度で説明するためには、4重項以上の多重項状態で初めて現れる、三次摂動によるスピン-回転相互作用項、四次摂動によるスピン-スピン相互作用項、さらにフェルミ接触項とスピン-軌道相互作用項との交差項を考慮する必要があることを示している。この結果はそのような高次項が精密に決定された希な例である。さらに、これらの定数より得られる電子構造についての知見の妥当性についても検討を行っている。第四章では全体のまとめと今後の展望を行っている。

本研究は、重金属化合物を気相に効率よく生成する方法を開発し、これを用いて、6種の3d遷移金属を含む酸化物および窒化物のマイクロ波スペクトルを初めて明らかにするとともに、得られた分子定数からそれらラジカルの分子構造、電子構造についての知見が得られることを示した。特に多重項に特有な高次の摂動項が精密に決定された希な例も含んでいる。これらの研究成果は、高分解能分光学の先端的研究例として学問的に高い水準にあり、また十分に価値のあるものである。以上に基づき審査委員会は、本申請論文が学位授与に値すると、全員一致で判断した。

また、博士論文の審査終了後、関連する専門分野およびその基礎となる分野、すなわち、高分解能分光学、マイクロ波分光法、分子構造論、量子化学、マイクロ波技術、真空技術などについて口述による試験を行った。これらに対して出題者は的確な対応を示した。なお、出題者はこれまでに1報の論文を十分なレベルの英文で発表しているので、出題者の英語能力は十分であると判断できる。また、出題者は公開の論文発表会において博士論文の主要点を分かりやすく、意欲的に報告するとともに、発表後の質疑応答においても十分な対応を示した。以上の結果、出題者は学位取得に十分な学識を有すると判断する。