

氏名	小橋宏司
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第469号
学位授与の日付	昭和52年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	固相におけるメタン分子の赤外・ラマンスペクトルの理論的研究

論文調査委員 (主査) 教授 山本常信 教授 辻川郁二 教授 竹中 亨

### 論文内容の要旨

主論文の内容は二つの互に関連した研究からなる。一つは希ガスマトリックス中に分散したメタンのラマン散乱の理論であり、他は純粋な固体メタンの赤外及びラマンスペクトルの理論である。

fcc 格子を構成する希ガス原子 (Ar, Kr, Xe) の一つと置換した  $\text{CH}_4$  分子の回転運動及び分子内振動 (それらはコリオリ相互作用によって結合されている) はすでに西山・山本により詳細に研究されたのであるが、そこではハミルトニアンを  $\bar{O}O$  とした ( $\bar{O}$  は分子軸に関する対称群,  $O$  は結晶軸に関するもの, 両者の直積群がハミルトニアンの群)。彼らは赤外活性の分子内振動  $\nu_3$  及び  $\nu_4$  モードの対称性を、群  $\bar{O}$  の既約表現  $\bar{T}_1$  (簡単に  $\bar{T}_1/\bar{O}$  と表わす) に従うものとして、赤外スペクトルを計算してよく実験を説明することができた。分子に働く結晶場としては安田が計算したものを採用した。この研究と相補的に、申請者は同じモードのラマン散乱を扱ったのであるが、選択則を完全に導くためには  $\bar{O}O$  は不適當であることを見出した。そこで、ハミルトニアンの全対称群  $\bar{O}_h O_h$  を余すところなく活用するために、申請者は純粋回転の外に、いわゆる *improper rotation* をも考慮し得るよう、“反転関数”を導入して Wigner 関数を拡張した。さらに、 $\nu_3$  又は  $\nu_4$  モードの対称性は本来  $\bar{T}_2/\bar{T}_d$  であるが、これを  $\bar{O}_h$  から見ると、 $\bar{T}_{1u}/\bar{O}_h$  または  $\bar{T}_{2g}/\bar{O}_h$  となり、前者は赤外活性、後者はラマン活性となる。そこで申請者は、回転振動状態の対称性の帰属を、赤外吸収の場合とラマン散乱の場合とで別々に行って、それぞれの場合の選択則をはじめて完全に導くことに成功した。計算の結果は、Cabana らによる実験をよく再現しており、西山・山本による赤外吸収の研究とあわせて、希ガスマトリックス中のメタン分子の運動を、フォノンとの相互作用を無視する範囲ではほぼ完全に記述している。

固体メタンの相 II では、結晶内に二種類のサイトが規則的に配列し、一方のサイトを占める分子のハミルトニアンは  $\bar{O}_h O_h$  の対称群をもち ( $O_h$  分子)、他は分子場が発生するために、 $\bar{T}_d D_{2d}$  の対称群をもつ ( $D_{2d}$  分子)。これら両方の分子の回転運動状態は、山本・片岡・岡田によって詳細に研究されている。この結果に基づいて、申請者は赤外及びラマンスペクトルを計算した。 $O_h$  分子の場合には

前述の希ガスマトリックス中のメタンに関して展開された方法がそのまま適用され、他方、その応用として  $D_{2d}$  分子も取扱うことができた。その結果、 $\nu_3$  ( $\nu_4$ ) モードの基準振動数として、 $O_h$  分子では  $3012.1$  ( $1295.9$ )  $\text{cm}^{-1}$ 、 $D_{2d}$  分子では  $3007.3$  ( $1300.8$ )  $\text{cm}^{-1}$  を選ぶことにより、赤外、ラマンいずれのスペクトルも理論と実験は見事に一致した。この研究によって、相IIの回転的秩序構造が分光学的手段によっても確認された。

参考論文は主論文で扱われた研究の解説に加えて、固体メタン相IIにおける遠赤外吸収に関する研究が報告されている。

### 論文審査の結果の要旨

凝縮相において分子の三次元回転自由度にかかわる運動を、異方的分子間力をふまえて定量的に扱うことは、これまで困難な問題とされて来た。メタンは、分子の対称性が高いため、このような研究の対象として恰好の物質といえる。申請者は、この点に注目して、希ガスマトリックス中に分散したメタンのラマン散乱及び純粋な固体メタンの赤外吸収及びラマン散乱を理論的に取扱って、結晶内における分子の運動を理解する上に重要な貢献を行った。

希ガスマトリックス中のメタンによるラマン散乱の研究では、群論の応用にあたって純粋回転のみならず、反転を含む広義の回転をも含めて対称群を考慮することにより、ハミルトニアンがもつ全対称性を余すところなく活用する方法を考案した。その結果赤外及びラマンの選択則をはじめ完全に導くことに成功した。これは分光学に新しい手法を導入したもので、高く評価すべきものである。振動と回転のコリオリ相互作用を考慮して、ラマンスペクトルの回転構造を強度を含めて精密に計算して実験をよく再現したことは、希ガスマトリックス中のメタン分子の運動を的確に捕えたことの証拠と見られ、貴重な知見というべきである。

次に申請者は、上述の研究において展開した方法を、純粋固体メタン（相II）の研究に応用し、山本・片岡・岡田によって明らかにされた、この相の回転的秩序構造にもとづいて、赤外及びラマンスペクトルを計算し実験を見事に再現した。この研究により、従来の factor group analysis の方法によるスペクトルの解析が見当違いのものであったことも明らかとなり、さらに実験家に対して新しい実験の指針を与えるなど、固体メタンの研究に重要な貢献を行なっている。

以上述べた申請者の研究は、赤外・ラマン分光学の分野においてこれまで難問とされて来た未解決の問題を、独創的な方法を考案して、見事に解決に導いたものである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。