

論文審査の結果の要旨

氏名 金銀淑

不対電子を持つ分子種あるいは不安定な短寿命分子種をフリーラジカルと呼ぶ。フリーラジカルは化学反応中間体として知られており、その分子構造や電子構造に関する分光データは分子科学のみならず、大気化学や電波天文学においても重要性を増している。マイクロ波分光の手法を用いたフリーラジカルの回転準位間の遷移（回転スペクトル）の測定は分子構造の詳細な決定に有効である。特にフーリエ変換ミリ波分光計を用いれば、双極子モーメントの小さな分子でもその回転スペクトルを検出できる。さらに、超音速ジェットで試料分子を供給することにより、化学反応性の高いラジカル分子の分光測定も可能となる。

論文提出者はまず、これまで 40 GHz 領域に限られていたフーリエ変換ミリ波分光計の測定可能な周波数領域を拡張し、8~85 GHz の範囲で高感度かつ高分解能の測定を可能とした。この分光計を用いて、エチルラジカル (C_2H_5)、ビニルラジカル (C_2D_3)、シクロプロピルラジカル (C_3H_5)、さらに HCCS (DCCS) について分光測定を行った。特にマイクロ波分光の高い分解能を生かし、微細構造や超微細構造の観測とその解析から分子内運動や電子状態について新しい知見を得ることに成功している。

本論文は全 8 章からなる。第 1 章では研究の背景と本論文の構成・概要を要領よくまとめている。第 2 章では実験データの解析に必要な理論の基礎について述べ、第 3 章では本研究に共通する実験手法についてまとめている。

第 4 章では、エチルラジカルの $1_{01}-0_{00}$ 遷移を探索し、電子スピンや核スピンによって分裂した 30 本のスペクトル群を測定し、ゼーマン効果を用いて帰属を行った。最小二乗解析の結果、22 本の遷移が内部回転量子数 $m = 0$ の状態 (A_2'') のスペクトルであることを示すと共に、回転定数や微細および超微細構造相互作用定数を初めて決定している。さらに、メチル基の内部回転運動のポテンシャルのバリアーが十分低いことを示している。

第 5 章では、大振幅 $CC-H_\alpha$ 変角振動を持つビニルラジカルのトンネル効果を調べることを主目的とし、その重水素化物 (C_2D_3) の回転遷移 ($1_{01}-0_{00}$) を探索した結果、44.4 GHz 領域で 33 本のスペクトル線を検出することに成功している。微細および超微細構造を帰属した結果、基底状態のみならず、トンネル分裂した上の状態のスペクトルも観測されていることが分かった。最小二乗解析を行って回転定数や微細および超微細構造相互作用定数を決定すると共に、 $CC-H_\alpha$ 変角振動によるトンネル運動のエネルギー分裂幅の下限値を推定している。

第 6 章では、シクロプロピルラジカルの分子構造や H_α 原子の分子内反転運動の詳細を調べるため、その回転スペクトルの測定を行っている。最初に、 $1_{11}-0_{00}$ 純回転遷移周波数を予想してから実験を行った結果、37.5 GHz 領域で 7 本のス

ペクトル線の検出に成功した。さらに、 $1_{10}-1_{01}$ 遷移周波数領域を予想して探査した結果、10570 MHz~10630 MHz の領域で 35 本の常磁性スペクトル線の検出に成功した。観測された周波数が *ab initio* 計算から予想されたものと近いこと、並びに、スペクトルが電子スピンおよび 5 つの水素核の核スピンに由来すると考えられる複雑な微細および超微細構造パターンを示すことから、観測されたスペクトル線はシクロプロピルラジカルの回転遷移に対応するものであると結論付けている。

第 7 章では、HCCS および DCCS の低い回転量子数間の遷移に対応するスペクトルを観測し、その分子構造や電子状態に関する知見を得ている。6-48 GHz 領域での観測の結果、 ${}^2\Pi_{3/2}$ および ${}^2\Pi_{1/2}$ の 2 つの状態について、HCCS の場合 3 つの回転遷移で 20 本のスペクトル線を、DCCS の場合 4 つの回転遷移で 34 本のスペクトル線を検出している。最小二乗解析を行って超微細構造相互作用定数を決定すると共に、水素核に隣接する炭素におけるスピン密度 (43 %) を評価した。スピン密度の詳細な検討の結果、軌道角運動量の quenching の程度が大きくないことと HCCS では Renner-Teller 効果の影響が HCCO ほど顕著でないことを明らかにしている。

第 8 章で本研究のまとめを述べると共に、今後の課題について展望している。

本研究で得られた一連の結果は、大気化学や電波天文学においても重要な炭化水素ラジカルの新たな基礎分光学的データおよび知見として高く評価できる。

なお、本論文の主要部分は指導教官らとの共同研究であるが、装置の改造、実験の遂行、データの解析のいずれにおいても論文提出者が主体となって行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断できる。

したがって、審査委員全員一致で博士 (理学) の学位を授与できると認める。