

論文の内容の要旨

論文題目

Spectroscopic studies of transient species produced in a supersonic jet by a pulsed-discharge nozzle

(パルス放電ノズルにより超音速ジェット中に生成される
不安定分子種の分光学的研究)

氏名 吉川 敬

【序】

近年大気汚染、酸性雨、地球温暖化といった大気化学に関する地球規模の問題が大きな注目を集め、世界中の人々が関心を抱いている。この問題を解決する事はもはや現代の科学者の使命であり、あらゆる分野の研究が企業、大学を問わず幅広く行われている。この一連の研究成果により最近では、大気中には微量しか存在しないが、一連の化学反応サイクルを考える上で重要な不安定分子種であるラジカルを特定、調査することができるようになった。中でも含硫黄ラジカル（例えば HS, HSO）は、酸性雨の原因と考えられるエアロゾルとなる大気中の H_2SO_4 の生成機構に関係があり、極めて重要である。大気中におけるこれらのラジカルのモニタリングや生成機構のモデリングは、環境問題の原因を解明し、未来を予測するために必要不可欠である。気相におけるこれらの不安定分子種の分光パラメーターは、大気中のモニタリングに有効となる。一方、炭素鎖ラジカルは宇宙の星間雲中に様々なものが存在することが報告されており（例えば CCCN, CCS）、星間化学の分野から注目を集めている。最近では炭素鎖ラジカルの中でも負イオン種の存在（例えば C_6H^- , C_5N^- ）が確認され、星間空間中における炭素鎖ラジカルの生成機構について活発な議論が行われている。星間空間中のラジカルを同定する際には、気相の高分解能による分光学的なデータが使われる。このため、炭素鎖ラジカルの高分解能による分光実験は大変意義深い。本研究では、超音速ジェット法とパルス放電ノズル (PDN) を組み合わせて、不安定分子種を効率よく生成し、高感度、高分解能の分光法での観測を行った。実験ではレーザー誘起蛍光 (LIF) 分光法により Cl_2 , HSO, および NC_3O ラジカルの電子遷移を高分解能で観測した。また、分散蛍光 (DF) 分光法により HSO, および NC_3O ラジカルの基底状態の振動数を決定した。CCCCl, および CCCF ラジカルの純回転遷移をフーリエ変換型マイクロ波 (FTMW) 分光法により高分解能

で観測し、分子構造と電子構造に関する知見を得た。

【Cl₂のレーザー分光】

Cl₂は典型的なハロゲン分子であり、これまで多くの分光学的な研究がなされており、多くの電子状態で精密な分光パラメーターが報告されている。しかし、準安定状態である A' 状態の観測は専ら Tellinghuisen らの発光分光に限られ [1]、分光パラメーターの精度はあまりよくない。

実験では CCl₄ または Cl₂ を Ar で 0.3% に希釈したサンプルガスを真空チェンバー中に噴出し、同時にパルス放電を起こし、LIF スペクトルを観測した。低分解能の LIF 測定を行ったところ、215–260 nm の領域で数多くの Cl₂ の振電バンドが観測された。観測された振電遷移は D'(2_g) – A'(3Π₂) と帰属された。また、観測されたバンドの蛍光寿命はすべてレーザーのパルス幅 (数 ns) と同じくらいであったが、これは Ishiwata らによって報告されている D' 状態の寿命 4 ns [2] と一致していた。低分解能で観測された振動バンドの一部を線幅 0.02 cm⁻¹ の高分解能で LIF 測定を行った。観測された遷移周波数と既報の D' 状態の分光パラメーター [3] を用いて Dunham 型の展開式で最小二乗解析を行い A' 状態の分光パラメーターを決定した。これにより、今回新たに A' 状態の RKR ポテンシャルを精度よく決定した。

【HSO ラジカルのレーザー分光】

HSO の分光学的な研究は、1977 年に Schurath らによって電子励起状態である \tilde{A} 状態が化学発光により初めて観測され、その振動構造が解明された [4]。その後、LIF 分光法により $\tilde{A}^2A'(00\nu_3=3,4) - \tilde{X}^2A''(000)$ 遷移が高分解能で観測され、分子構造が決定された。更にマイクロ波分光により基底状態の純回転遷移が観測され、超微細構造定数を含む分子定数が高い精度で決定された。しかし、 \tilde{A} 状態の高分解能による観測は、これまで $\nu_3=3,4$ に限られ、基底状態の振動構造に関する実験的な知見も極めて少ない。

観測には LIF, DF 分光法を用いた。O₂ を 10% 含んだ Ar の混合試料を dimethyl disulfide (CH₃SSCH₃) の溶液中を通し、パルス放電させることで HSO ラジカルを超音速ジェット中に生成した。 $\tilde{A}(006) - \tilde{X}(000)$ の振電遷移の一部について、高分解能 LIF スペクトルを図 1 に示す。図より微細構造がよく分解できていることが分かる。本研究で高分解能で観測したバンドは、 $\tilde{A}^2A'(00\nu_3=0-8) - \tilde{X}^2A''(000)$, $\tilde{A}(013) - \tilde{X}(001)$ であり、すべて c-type 遷移であった。報告されている回転定数 [5] を基に図 1 のように帰属し、観測された遷移周波数を開殻分子のスピン分裂を含む非対称こまのハミルトニアン

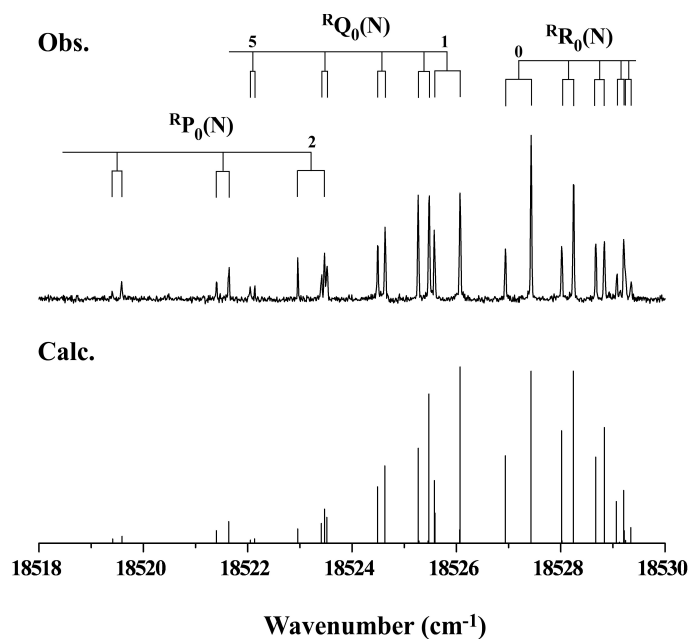


図 1 HSO の LIF スペクトル

を用いて最小二乗解析を行った。解析の際、基底状態の分子定数はマイクロ波の値に固定し、バンドオリジン、 \tilde{A} 状態の回転定数およびスピン-回転相互作用定数を決定した。本研究で新たに \tilde{A} 状態の $\nu_3=0-2,5-8$ の振電準位について回転定数、スピン-回転相互作用定数を決定することができた。また、観測された DF スペクトルは ν_3 モードの強い progression と ν_1, ν_2 モードの弱い振動バンドを示していた。これにより本研究で基底状態の ν_1, ν_2 モードの振動数を、初めて直接的に決定した。

【NC₃O ラジカルのレーザー分光】

炭素鎖ラジカル NC_nO の研究は歴史が浅く、分光学的に十分な情報が得られていないのが現状である。この系列のひとつである NC₃O は、LIF 分光法で Takada らによって $\tilde{B}^2\Pi$ 状態が初めて観測された [6]。観測された振電バンドは $\Sigma-\Sigma$ 型および $\Pi-\Pi$ 型の平行遷移であった。また、基底状態に関しては NCCO, NC₃O ラジカルについて FTMW 分光法による純回転スペクトルが観測されている [7]。回転解析の結果、これらのラジカルは基底状態において直線構造の極限では $^2\Pi$ をとるが、強い Renner-Teller 効果により実際には屈曲構造をとっていることが報告されている。しかし、基底状態における振動構造の報告はされていない。

観測には \tilde{B} 状態からの蛍光を用いて DF 分光法を用いた。acetylcyanide(CO(CH₃)CN)/Ar をサンプルガスとしてパルス放電を起こし、真空チェンバー中に噴出した。観測された DF スペクトルを図2に示す。上側には pump バンドとして $\Sigma-\Sigma$ 型、下側には $\Pi-\Pi$ 型を選んだスペクトルを示している。図から明らかなように観測された DF スペクトルはどちらも $\angle CCC$ の変角振動モード ν_3 の progression が非常に強い。これは \tilde{B} 状態が直線構造を取り、基底状態が強い Renner-Teller 効果により屈曲構造をとることと矛盾しない。また、本研究により基底状態の $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_7$ モードの振動数が初めて決定された。

【CCCX(X=F,Cl)ラジカルのマイクロ波分光】

炭素鎖ラジカルの一つである C_nX(X=F,Cl)は星間空間中に存在することが期待されるため、電波天文学の観点から関心が持たれている。最近 CCl, C₄Cl の回転遷移が FTMW 分光法により観測された。一方 CCCCi は Ne マトリックス中の電子遷移が吸収分光法により観測されていたが、これまで基底状態の分子構造に関する実験的な報告例はない。また、C_nF は CF を除いてこれまで実験的な報告例は全くない。一般に炭素鎖ラジカルは、電子配置に類似性があるため、炭素の数が偶数か奇数かでその系統 (C_{2n}X と C_{2n+1}X) が分類される。直線構造の限界で CX, CCCX の基底状態は $^2\Pi$ であり、電子励起状態は $^2\Delta$ である。このとき二つの電子状態間のエネルギー差は大きく、これらの状態間の相互作用は小さい。他方 CCl, C₄Cl では、これらのエネルギー差は非常に小さい。このため、CCCl と C₄Cl では基底状態の回転遷移に強い振電相互作用が観測されている。

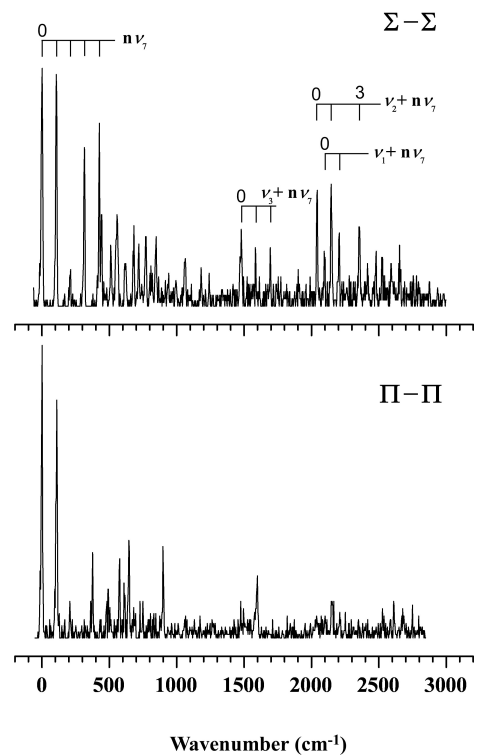


図2 NC₃O の DF スペクトル

CCCCI の生成には C_2H_2 0.3 % / CCl_4 0.2 % を、CCCF の生成には C_2H_2 0.1 % / CF_4 0.1 % を Ne で薄めた混合ガスを用いた。FTMW 測定により、CCCCI では二つの同位体種、 $CCC^{35}Cl$ と $CCC^{37}Cl$ に対して $N=2-1$ から $N=6-5$ までの回転遷移を観測した。図 3 は CCCCCI の回転スペクトルを示している。二つの同位体種のスペクトル強度比は Cl 原子の自然存在比と対応していた。また、スペクトルから微細構造、および超微細構造がともによく分解できていることが分かる。同様の実験を CCCF に対して行い回転スペクトルを得た。観測された回転遷移は CCCF, CCCCCI 共に $^2\Sigma$ 型のスペクトルパターンを示していた。そこで観測された遷移周波数を $^2\Sigma$ のハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行った。本研究で決定された双極子—双極子相互作用定数は CCCF, CCCCCI に対して、 -285 , -29 MHz となり、共に負の値となった。これはこれらのラジカルの不對電子軌道が π 対称性を持ち、基底状態が直線構造の限界で Π 状態であることを意味している。本研究で観測された回転遷移は $^2\Sigma$ 型のスペクトルパターンであったため、強い Renner-Teller 効果により Π 状態の縮重が解け、分子構造は基底状態で屈曲構造をとっていると考えられる。実際、回転解析により決定された分子定数は超微細構造定数を含め、高精度の *ab initio* 計算で得られた非直線構造での値と非常によく一致している。図 4 に *ab initio* 計算で得られた CCCF, CCCCCI の分子構造を示す。また、決定された CCCF, CCCCCI の分子定数からこれらのラジカルの分子構造、電子構造の系統的な議論を行った。

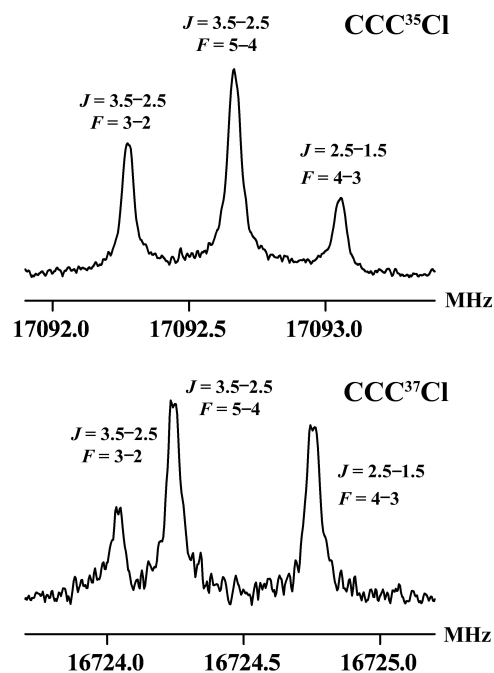


図 3 CCCCCI の回転スペクトル

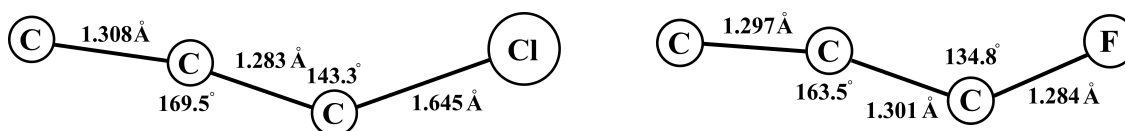


図 4 CCCCCI と CCCF の分子構造

- [1] P. C. Tellinghuisen, B. Guo, D. K. Chakraborty, and J. Tellinghuisen, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 268 (1988)
- [2] T. Ishiwata, H. Takekawa, and K. Obi, *Chem. Phys.* **177**, 303 (1993)
- [3] J. -H. Si, T. Ishiwata, and K. Obi, *J. Mol. Spectrosc.* **147**, 334 (1991)
- [4] U. Schurath, M. Weber, and K. H. Becker, *J. Chem. Phys.* **67**, 110 (1977)
- [5] M. Kakimoto, S. Saito, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 334 (1980)
- [6] H. Takada, Master's Thesis, The University of Tokyo (1999)
- [7] Y. Sumiyoshi, H. Takada, and Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 116 (2004)