

論文の内容の要旨

論文題目

High-resolution spectroscopy of the allenyl oxy radical and Si-bearing carbon chain radicals.

(アレニロキシラジカル及び含 Si 炭素鎖ラジカルの高分解能分光)

氏 名 梅 木 博 也

【序】 化学反応の一連の素過程で生成する反応中間体を広い意味でのフリーラジカルと呼び、それらは化学反応において重要な役割を果たしている。即ち、フリーラジカルは燃焼化学、大気化学、反応ダイナミクスの観点から重要な化学種である。また、フリーラジカルは地球大気のみならず星間空間においても相次いで観測されており、中性-中性反応を通して炭素鎖分子などエキゾチックな分子の生成に寄与していると考えられている。フリーラジカルは化学反応の他に分光学的な観点からも非常に興味深い研究対象である。この化学種は一般に不対電子を持っており、不対電子が持つスピン角運動量や軌道角運動量の相互作用によりエネルギー準位構造が複雑化している。高分解能分光により気相中のラジカルのスペクトルを観測することで、この複雑化した構造を細かく分離したスペクトルを得ることができる。更に、得られたスペクトルを解析することで、不対電子に起因する相互作用に関する知見を得ることができる。本研究では、このように多様な観点から重要であるフリーラジカルを対象に分光学的研究を行った。スペクトルの観測には高感度かつ高分解能な手法である、フーリエ変換マイクロ波分光法およびレーザー誘起蛍光 (LIF) 法を用いた。今回行った実験は大きく 3 つに分けられる。まず、不飽和炭化水素の一つアレン (C_3H_4) の燃焼生成物であるアレニロキシラジカル ($CH_2=CCHO$) のマイクロ波分光を行った。次に、星間分子としての存在が期待される 2 つの含 Si 炭素鎖ラジカル、 SiC_2N と SiC_3N のマイクロ波分光を行った。最後に、 SiC_2N および SiC_3N と関連の深い SiC_3H を対象に高分解能レーザー分光を行った。

【アレニロキシラジカル ($\text{CH}_2=\text{CCHO}$) のマイクロ波分光】 $\text{CH}_2=\text{CCHO}$ は、不飽和炭化水素の一つであるアレン (C_3H_4) と $\text{O} (^3\text{P})$ の反応において中間体として存在することが報告されており[1,2]、燃焼化学や大気化学の観点から注目されている。またこのラジカルは、 π 共役系の電子構造の理解においても重要である。 $\text{CH}_2=\text{CCHO}$ はビノキシラジカル (CH_2CHO) と同様に、電子基底状態においてアレニロキシ型 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{O}}$) とフォルミル型 ($\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{O}$) の2つの共鳴状態が存在する。ここで、超微細相互作用定数など不対電子の空間分布を反映する定数を決定できれば、そこから実際の電子構造についての知見を得ることができる。しかし、本分子の分光研究はこれまで報告されておらず、分子構造や電子構造に関する知見が得られていない。そこで本研究では、フーリエ変換マイクロ波分光により本分子の回転遷移を観測し、スペクトル解析で決定した分子定数から不対電子分布や分子構造に関する知見を得ることを目指した。

パルス放電法により超音速ジェット中に目的の分子を生成した。サンプルにはメトキシアレン ($\text{CH}_2=\text{CCH}-\text{O}-\text{CH}_3$) を Ar で 0.3 % に希釈した気体を使用した。背圧、放電電圧はそれぞれ 3 atm、1.1 kV に設定した。実験に先立ち、RCCSD(T)/cc-pVTZ レベルの分子軌道計算で得られた最適化構造 (図 1) に基づき遷移周波数を予測した。実験の結果、*a*-type 遷移 ($1_{01}-0_{00}$, $2_{02}-1_{01}$, $2_{11}-1_{10}$, $2_{12}-1_{11}$, $3_{03}-2_{02}$, $3_{12}-2_{11}$, $3_{13}-2_{12}$) と *b*-type 遷移 ($2_{12}-1_{01}$) をそれぞれ 96 本、32 本観測することに成功した。*b*-type 遷移の観測には FTMW-mmW 2 重共鳴法を利用した。2 重項非対称コマのハミルトニアンを用いた最小二乗解析から分子定数を決定した (表 1)。回転定数は計算値と誤差 1% で一致し、図 1 の構造が実際の構造に非常に近いことが分かった。また、超微細定数も QCISD/cc-pVTZ レベルの計算値と良い一致を示した。これは、中心炭素上に最も大きなスピン密度があるという *ab initio* 計算の予測 (図 1) が妥当であることを示している。以上の考察から、 $\text{CH}_2=\text{CCHO}$ の系では電子基底状態においてフォルミル型 ($\text{CH}_2=\dot{\text{C}}-\text{CH}=\text{O}$) が支配的であると結論した。

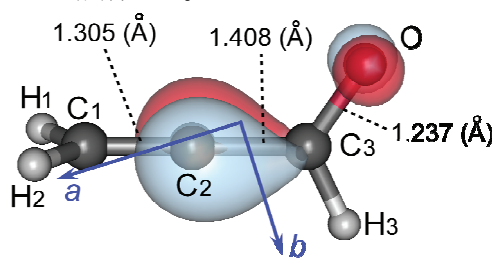


図 1 最適化構造と SOMO

[1] A. M. Schmoltner *et al.*, *J.Chem.Phys.* **99**, 3, (1993)

[2] F. Leonori *et al.*, *J.Chem.Phys.Lett.* **3**, 75, (2012)

表 1 決定した分子定数 (MHz)

	Obs.	Calc.
<i>A</i>	51282.021(4)	51534.128 ^a
<i>B</i>	4544.266(1)	4495.702 ^a
<i>C</i>	4295.180(1)	4256.003 ^a
A_N	0.00205(5)	
A_{NK}	0.1179(5)	
ϵ_{aa}	-500.24 (2)	-730.25 ^b
ϵ_{bb}	-40.80(3)	-62.12 ^b
ϵ_{cc}	-0.76(2)	3.71 ^b
A_N^S	0.0036(3)	
A_{NK}^S	0.037(6)	
δ_N^S	0.0036(5)	
$a_F(\text{H}_1, \text{H}_2)$	136.209(4)	115.926 ^c
$T_{aa}(\text{H}_1, \text{H}_2)$	5.714(9)	6.461 ^c
$T_{bb}(\text{H}_1, \text{H}_2)$	-3.29(1)	-3.74 ^c
$a_F(\text{H}_3)$	-1.031(6)	-2.231 ^c
$T_{aa}(\text{H}_3)$	3.03(1)	5.01 ^c
$T_{bb}(\text{H}_3)$	1.75 (2)	0.56 ^c
σ_{fit} (kHz)	10.0	

^aRCCSD(T). ^bMP2. ^cQCISD.

【SiC₂N および SiC₃N のマイクロ波分光】 Si、C、N はいずれも宇宙存在度が比較的大きな元素であることから、SiC₂N および SiC₃N は星間分子としての存在が期待される。実際に、SiC_n ($n=1-4$)、SiCN/SiNC といった含 Si 分子や、C_nN ($n=1-3, 5$) で表される末端に N を持つ炭素鎖ラジカルは既に星間空間で検出されている。このように、SiC₂N と SiC₃N はいずれも星間空間での検出の期待が大きな分子だが、電波望遠鏡による分子探査に必要な回転遷移の正確な周波数データは得られていない。また、SiC₂N および SiC₃N は星間分子として有名な C₃N および C₄N と等電子価であることから電子構造にも興味を持たれる。一般に等電子価の分子は互いに電子状態が似ているとされているが、C を Si で置換するとしばしば電子状態に大きな変化をもたらすことが知られている。例えば、C₄H の電子基底状態は $^2\Sigma^+$ であるが、等電子価の SiC₃H は $^2\Pi_r$ であることが報告されている。一方、C₃H/C₃H および等電子価の SiC₂H/SiC₄H はいずれも電子基底状態は $^2\Pi_r$ である。このように SiC_{n+1}H の系列については数多くの報告があるが、等電子の SiC_nN の系列に関する報告は SiCN に限られている。SiC₂N と SiC₃N についても、分子構造に関する理論計算は行われているものの実験に関する報告は無かった。今回、これら 2 分子について、電子構造の解明および分子定数の決定を目指し実験を行った。

SiC₂N および SiC₃N の生成には、0.2% SiCl₄ / 0.2% CH₃CN / Ar と 0.2% SiCl₄ / 0.2% HC₃N / Ar をそれぞれ使用した。背圧と放電電圧はそれぞれ 3 atm、1.5 kV に設定した。RCCSD(T)/cc-pVQZ レベルの最適化構造から予測した遷移周波数に基づき実験を行った。今回、SiC₂N と SiC₃N それぞれ、 $J=2.5-1.5, 3.5-2.5, 4.5-3.5, 5.5-4.5$ と $J=2.5-1.5, 3.5-2.5, \dots, 9.5-8.5$ の純回転遷移を観測した。ラインの本数はそれぞれ

超微細分裂を含め 12 本と 50 本だった。観測された SiC₂N のスペクトルは、キャビティ内の残留磁場により線幅が太くなっていた。これは $\Omega=3/2$ 状態のスペクトルに特徴的な振舞いであり、SiC₂N の電子基底状態が等電子の SiC₃H と同様に $^2\Pi_i$ であることを示唆している。一方、SiC₃N のスペクトルは残留磁場の影響を殆ど受けていなかった。これは $\Omega=1/2$ 状態のスペクトルに

表 1 分子定数 (MHz)

	SiC ₂ N ($\tilde{X}^2\Pi_i$)		SiC ₃ N ($\tilde{X}^2\Pi_r$)	
	Expt.	Theory	Expt.	Theory
A_{so} (cm ⁻¹)	-64.1(fixed)	-64.1 ^a	118.3(fixed)	118.3 ^a
B	2639.8742(5)	2637.7 ^c	1414.74012(7)	1415.0 ^c
$D \times 10^6$	234(9)	...	58.3(5)	...
$p+2q$	8.465(1)	...
$(p+2q)_D \times 10^6$	-82(8)	...
$a+(b+c)/2$	18.98(1)	13.51 ^d		
$a-(b+c)/2$			8.226(6)	11.34 ^d
b	13(2)	7.74 ^d	4.0(8)	0.31 ^d
d			11.296(2)	10.09 ^d
eQq_0	-4.136(9)	-4.25 ^d	-4.253(3)	-4.46 ^d
μ (D)		3.8 ^b		3.5 ^b
σ_{fit} (kHz)	3.8		2.2	

^aMRCI/cc-pVTZ. ^bRCCSD(T)/cc-pVQZ. ^cScaled value. ^dQCISD/cc-pVTZ.

特徴的であり、SiC₃N が SiC₄H と同様に $^2\Pi_r$ の電子基底状態を持つことを示している。 $^2\Pi$ 状態に

対する実効ハミルトニアンを使った最小2乗解析により分子定数を決定した(表1)。両分子ともに得られた回転定数は計算値と非常に良い一致を示し、計算の予測通りいずれも基底状態で直線構造をとっていると考えられる。決定された超微細相互作用定数からは、 SiC_2N および SiC_3N に対して、N原子上における不對電子密度をそれぞれ13%、10%と見積もることができた。また、今回決定した分子定数に基づき、電波望遠鏡による分子探査に必要なミリ波域の回転スペクトルを予測した。これにより、今後、 SiC_2N および SiC_3N をターゲットとした探査が可能となった。

【 SiC_3H の $\tilde{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_i$ 遷移のレーザー分光】 SiC_3H は $\text{SiC}_2\text{N}/\text{SiC}_3\text{N}$ と同様に含炭素鎖ラジカルであり星間空間での検出が期待される。また、 C_3N や C_4H と等電子価であることから電子構造にも興味を持たれる。 SiC_3H は Kokkin らによって初めて実験室でスペクトルが観測された[1]。彼らはマイクロ波分光により電子基底状態の分子定数を精密に決定した。さらに、2光子共鳴イオン化法と LIF 法を使い $14700\text{--}16500\text{ cm}^{-1}$ 域に $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi_i$ バンドを観測している。この実験では励起スペクトルと発光スペクトルが観測されており、 \tilde{X} 状態および \tilde{A} 状態の振動構造の解析が行われている。一方、回転構造まで分離されたスペクトルは観測されておらず、励起状態の分子構造に関する情報は得られていない。よって、今回、 \tilde{A} 状態の回転定数の決定を目指し、高分解能 LIF 法による励起スペクトルの観測を行った。また、 \tilde{A} 状態に比べ \tilde{X} 状態の振動構造に関する情報が乏しかったため、 0^0 準位からの発光スペクトルを改めて観測した。

サンプルには 0.1% $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCH}$ / 0.2% C_2H_2 / Ar を使用した。背圧および放電電圧はそれぞれ 3 atm 、 1.4 kV に設定した。今回、比較的スペクトル強度の大きな 0^0_0 、 4^1_0 、 6^1_7 バンドに対して高分解能 LIF スペクトルを観測した。一例として 0^0_0 バンドのスペクトルを図1に示す。最小二乗解析で決定した回転定数は MRCI+Q(9e,11o) / cc-pVTZ レベルの分子軌道計算の予測値と約1%の誤差で一致し、 SiC_3H が \tilde{A} 状態で直線構造をとることが分かった。また、 0^0_0 、 4^1_0 、 6^1_7 バンドはいずれも $^2\Sigma^+$ の対称性を持つことが明らかになった。図2に観測された 0^0 準位からの発光スペクトルを示す。報告されている発光スペクトル[1]よりも高い S/N 比で観測することができた。 ν_3'' バンドについては今回が初の観測である。

[1] D. L. Kokkin *et al.*, *J.Chem.Phys.* **141**, 044310, (2014)

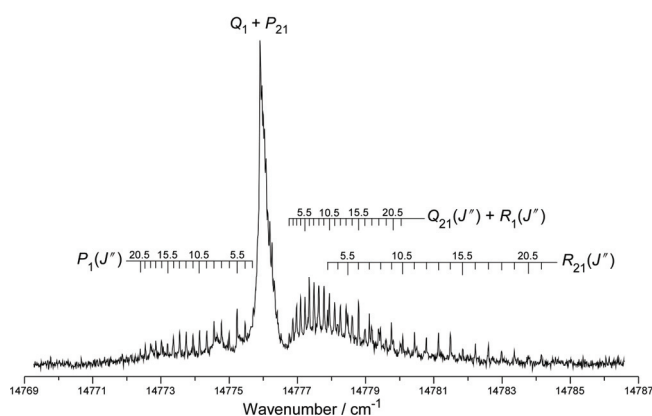


図1 0^0_0 バンドの高分解能 LIF スペクトル

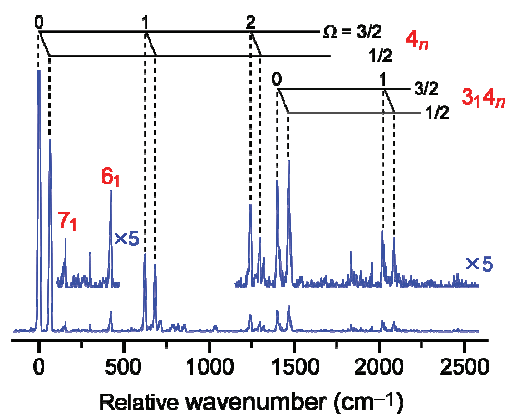


図2 0^0 準位からの DF スペクトル