

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 梅木 博也

不対電子を持つフリーラジカルは様々な化学反応の反応中間体として重要な存在であり、その検出、同定はそのようなフリーラジカルの関与する化学反応の理解の鍵となる。フリーラジカルの関与する化学反応の中でも炭化水素と酸素原子との反応は、燃焼反応や大気化学との関連で特に興味を持たれている。このような問題意識からこれまでも不飽和炭化水素と酸素原子の反応のプロトタイプとしてエチレンの酸化反応が取り上げられ、その反応で生成するビノキシラジカルやその誘導体が詳しく研究されてきた。本研究では、不飽和炭化水素分子としてアレンを取り上げ、その酸化反応の中間体と考えられているアレニロキシラジカルのマイクロ波分光を行い、その構造を確定するとともに、超微細相互作用の解析から基底状態の電子構造について考察している。

また、フリーラジカルは星間化学の分野でも興味を持たれている。星間雲では直線の炭素鎖を持つ分子種が多く観測されており、そのような一連の分子が特に注目されている。本研究では末端にケイ素原子を持つラジカル種をマイクロ波分光とレーザー分光で研究し、興味深い結果を得ている。マイクロ波分光では SiC_2N と SiC_3N の純回転スペクトルを観測し、これらが完全な直線分子であることを結論するとともに、その電子状態を決定し、その結果を等電子価の炭素鎖ラジカル種である C_3N および C_4N と比較している。マイクロ波の純回転スペクトルを精密に観測したことにより、これらの分子種の星間での観測が可能になる。これまでのところ既知の未同定ラインとは一致しないが、今回の結果に基づく予測周波数を元にあらたに星間での探査が可能になると期待される。

また、 SiC_2N と等電子のラジカルである SiC_3H について可視領域のレーザー分光を行っている。このラジカルについては、基底状態のマイクロ波分光と低分解能のレーザー分光が報告されていたが、本研究では回転構造まで分離した高分解能の電子スペクトルを観測し、励起状態の回転定数を決定するとともに、その電子状態を確定することができた。また、基底状態、励起状態の振動構造

を再解析し、振電バンドの帰属を進めた。

論文は全体で5章からなる。第1章は一般的な導入にあてられている。ここでは不飽和炭化水素の酸化反応がレビューされ、その中に今回のアレニロキシラジカルの研究が位置づけられている。また、ケイ素を含む分子および直線炭素鎖分子と星間化学との関連が議論され、その中に今回の研究対象となったラジカル種が位置づけられている。第2章は実験装置の説明に当てられている。パルス放電ノズルによるフリーラジカルの生成法、純回転スペクトルの観測に用いたフーリエ変換マイクロ波分光法と二重共鳴分光法の詳細が説明されている。また、 SiC_3H の分光研究に用いた可視域のレーザー分光装置の説明がなされている。

第3章以降は実際の結果とそれに基づく考察が示されている。まず第3章は、アレニロキシラジカルの実験、解析と得られた結果に基づく議論にあてられている。実験に先立って行われた高精度の分子軌道計算を援用し、分子構造のみならずその微細、超微細構造まで議論している。また、決定した超微細相互作用定数から、このラジカルの基底状態の電子構造は、フェルミル型が支配的であると結論している。第4章は SiC_2N および SiC_3N の実験、解析と得られた結果に基づく議論にあてられている。観測されたスペクトルから SiC_2N が $^2\Pi_1$ 、 SiC_3N が $^2\Pi_1$ の電子基底状態を持つことを明らかにし、それらの分子定数を精密に決定している。さらに、第5章では SiC_3H の実験、解析と得られた結果に基づく議論が示されている。回転構造まで分離した高分解能の電子スペクトルを得ることにより、観測した電子遷移が $^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi$ 型のものであることを確定した。

このように、本研究は、大気化学や燃焼化学で重要と考えられているフリーラジカルと、星間化学で特に興味を持たれているケイ素を含む炭素鎖ラジカルとを取り上げ、その詳細を明らかにしたもので、その学術的な価値は極めて高いと評価できる。なお、これらの研究結果のうち、アレニロキシラジカルの研究成果と SiC_2N 、 SiC_3N の研究成果は、すでにそれぞれ1報ずつの論文として印刷公表されている。引き続き SiC_3H の研究結果を1報の論文として投稿準備中である。これらの結果は、遠藤泰樹、中島正和との共同研究であるが、ほとんどすべての内容は論文提出者が主体となり実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断した。

よって審査委員会は、本論文を博士（学術）の学位請求論文として合格であると認定する。