

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550006

研究課題名（和文）水和により誘起される過酸化ラジカルの分子構造変化と反応性に関する分光研究

研究課題名（英文）Change of molecular structures and reactivities of peroxy radicals induced by a formation of water complex.

研究代表者

住吉 吉英（Sumiyoshi Yoshihiro）

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号 50291331

研究成果の概要：

ラジカル反応の詳細を理解するためには、ラジカルの分子間相互作用の詳細を知ることが不可欠である。そのための有力なアプローチの一つが、ラジカルクラスターの分光学的研究である。本研究では、大気化学反応や燃焼反応の重要な反応中間体である OH ラジカルや NO ラジカルが Ar 原子と結合したラジカルクラスターの分光研究を行い、それらの詳細な分子間相互作用ポテンシャル曲面の決定を行った。その結果、これらのラジカル錯体には、静電相互作用だけでは説明できない特異な引力相互作用が存在する事を見出し、それがラジカルの不対電子の存在と密接に関連している事を見出した。

これらのラジカルクラスターについて系統的に希ガスを変える事で、分子間相互作用にどのような変化が生じるかを調べるために、Ar 原子を Ne に変えた Ne-NO についても同様の研究を行い、分子間相互作用ポテンシャルを決定した。その結果、Ne と NO 間においても、Ar-NO に見られたものと同様の引力相互作用が働いているがわかった。この結果は、Ar-NO で観測された特異な引力相互作用が希ガスによらず NO ラジカルの不対電子に由来することを裏付けるものである。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ラジカル、分子間相互作用、クラスター、マイクロ波分光

1. 研究開始当初の背景

反応性に富むラジカル種は化学反応の中間体として注目され、高分解能分光法によ

る研究が活発に行われていた。しかし、実際の化学反応過程では反応中間体となるラジカル種は、周りの分子（反応する相手分子）

と相互作用を及ぼしあっている。そのため単独の状態と比べ、その分子構造や電子構造は変化しており、これが反応速度や反応経路を特徴づける要因となっている。特に触媒反応では、反応中間体であるラジカル種が触媒分子とクラスターを形成することでその化学的性質が変化し、反応を促進あるいは阻害する働きをされると考えられる。その例として、近年ラジカル反応において水分子の存在下で反応速度が増大する効果が観測され、水分子による触媒効果として注目されていた。これはラジカルが水和クラスターを形成する事で、その物理化学的な性質が変化した結果であると考えられているが、その詳細は全く分かっていなかった。この水分子による触媒効果は、大気化学反応の研究において特に注目されていた。大気中には水分子が豊富に存在するためその影響を無視できないからである。大気化学反応過程において特に重要な役割をはたしている、窒素酸化物 (NO_x) や過酸化ラジカル (HO_x) について、上記の触媒効果を分子レベルで実験的に検証し、そのメカニズムの詳細を明らかにする事が望まれていた。

2. 研究の目的

大気化学反応において重要な役割を果たしている窒素酸化物 (NO_x) や過酸化ラジカル (HO_x) が関与するラジカル反応に注目し、これらのラジカルの分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定し、ラジカルのもつ不対電子が分子間相互作用に与える影響を詳細に調べる。それらの情報から、クラスター形成に伴うラジカルの分子構造や電子構造の変化の詳細と、その変化を誘起するメカニズムについて分子科学的な視点から明らかにする事が本研究の目的である。

更に、 NO_x や HO_x の反応性が水分子の存在下で増大するという、近年報告されていた興味深い実験結果について、水分子とラジカルの間の分子間相互作用ポテンシャル曲面上でのダイナミクスと関連付けて議論する事を目指した。

3. 研究の方法

(1) 超音速分子線と組み合わせたフーリエ変

換マイクロ波分光法によるラジカルクラスターの純回転遷移の探査と分子構造の決定

マイクロ波やミリ波領域の電磁波のエネルギーは、分子の純回転遷移に相当するエネルギー領域であり、その波長領域の電磁波を用いた分光法は精密な分子構造を決定する目的に有効な手法である。そこでラジカルクラスターの検出と分子構造の決定には、超音速分子線と組み合わせたフーリエ変換マイクロ波分光法を適用した。この手法は、スペクトル分解能が数 kHz 程度と非常に高いので、回転スペクトル中に現れる、核スピンと電子スピンの相互作用に由来した超微細構造を分離して観測できる。その情報からはラジカルクラスターの分子構造に関する情報だけでなく、電子構造に関する情報も得られるので、クラスター形成に伴ってラジカルの不対電子密度がどのように変化したかについて詳細な情報を得る事ができる。

(2) 2重共鳴分光法を用いた分子間大振幅振動の直接観測

ラジカルクラスターの分子間相互作用ポテンシャル曲面を精度良く決定するためには、分子間振動運動を伴った遷移を観測する事が不可欠である。その目的にはフーリエ変換マイクロ波分光装置とサブミリ波帯の光源とを組み合わせた新しい2重共鳴分光法を開発して用いた。この手法は、ラジカルクラスターが放射する回転遷移に対応した自由誘導減衰(FID)信号をモニターしながら、同時にサブミリ波を照射し、その周波数を掃引する。サブミリ波のエネルギーが振動励起状態のエネルギー準位と共鳴すると、モニターしている2準位間のコヒーレンスが壊れ、FID信号の強度が急速に減少するため、その強度をミリ波の周波数に対してプロットすることで振動遷移を観測するというものである。この手法は、分布数の変化をモニターする従来の2重共鳴分光法と異なり飽和の影響が無く、100%信号を減衰させる事ができるため、高感度分光計測が可能である。

(1) 及び(2)の実験によって得られた精密な分光学的情報をもとにラジカルクラスターの分子間相互作用ポテンシャル曲面を決定した。

4. 研究成果

(1) NO_x や HO_x の系列の中でも最も基本的なラジカルである、OH ラジカルや NO ラジカルが Ar 原子と結合したラジカルクラスターの分光研究を行い、それらの詳細な分子間相互作用ポテンシャル曲面の決定を行った。決定した相互作用ポテンシャル曲面は、窒素原子や水素原子の核スピンの由来して、回転スペクトル中に現れる超微細構造も完全に再現する事ができる高精度のポテンシャル曲面である。これら 2 種類のラジカルクラスターにおいて、Ar-NO は T 型構造が安定であるのに対して、Ar-OH は直線構造が最も安定であるなど、相互作用ポテンシャルの形状に大きな違いがみられた。この違いは、NO ラジカルと OH ラジカルの不対電子が存在している最高被占軌道の形状の違いとして説明できる事を見出した。この事は 2 原子ラジカルの反応性の立体効果とも関連した興味深い結果である。

これらのラジカルクラスターについて系統的に希ガスを変える事で、分子間相互作用にどのような変化が生じるかを調べる事は、ラジカルの分子間相互作用と不対電子との関連について、その詳細を理解する上で非常に重要である。そこで Ar を Ne に変えた Ne-NO と Ne-OH についても同様の研究を行い、それらの分子間相互作用ポテンシャルを決定した。NO ラジカルの基底電子状態は 2 重に縮重しているが、クラスター形成に伴う希ガス原子の電場の影響で対称性が低下し、電子波動関数の縮重が解ける。その様子は回転スペクトルのなかにパリティ分裂として現れる。Ne-NO のパリティ分裂は Ar-NO のそれよりも小さい事が解った。これは Ar よりも分極率の小さな Ne では、NO ラジカルとの相互作用がより小さいためであるとして解釈できる。更に、Ne と NO 間においても、Ar-NO に見られたものと同様の特異な引力相互作用が働いている事がわかった。この結果は、これらの特異な引力相互作用が希ガスによらず NO ラジカルの不対電子に由来することを裏付けるものである。

(2) NO を含むラジカルクラスターは変角振

動に対応した複数の準位が数 GHz の狭い領域に密集して存在するため、非常に複雑なスペクトルパターンを示す。更に微細及び超微細構造が重なっているため通常の分光法では帰属が困難である。そのため位相変化を利用した 2 重共鳴分光装置を開発して適用した。NO ラジカルは双極子モーメントが小さく、シンセサイザー等の発信器の出力ではスペクトルを観測する事が出来ない。そこで 2 重共鳴分光用の光源には、マイクロ波領域のパワーアンプを購入して、シンセサイザーの出力を増幅したものをを用いた。これによって双極子モーメントが 0.1 デバイ程度のラジカルクラスターの振動回転遷移が観測可能になった。更にマイクロ波スイッチと組み合わせ、パワーアンプの出力をパルス波形に整形して用いる事でより効率良く 2 重共鳴信号が観測できるように改良した。この 2 重共鳴分光装置によって、複雑な NO ラジカルクラスターのスペクトルを、超微細構造も含めて完全に帰属する事が出来た。

(3) 量子化学計算で得られたポテンシャル曲面に対して、実験データを再現するようにそれを最適化する解析法はこれまで報告例がなかった。本研究ではマイクロ波分光で得られる回転スペクトルとその中に観測される微細及び超微細構造の情報から、2 原子ラジカルと希ガス原子から成るラジカルクラスターの分子間相互作用ポテンシャル曲面を精度良く決定する解析法を新たに開発した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

(1) Fourier-transform microwave spectroscopy of the CCCl radical. Takashi Yoshikawa, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **130**, 094302, 2009, 査読有

(2) Gas-phase spectroscopy of the $2^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ electronic transition of CCS. Masakazu Nakajima,

Timothy W. Schmidt, Akira Miyoshi, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **130**, 014302, 2009, 査読有

(3) Analysis of the nuclear quadrupole interaction of Disulfur Dichloride, S₂Cl₂. Asao Mizoguchi, Shinji Ota, Hideto Kanamori, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Molecular Spectroscopy, **250**, 86 – 97, 2008, 査読有

(4) Laser induced fluorescence spectroscopy of NC₃O. Takashi Yoshikawa, Yoshihiro Sumiyoshi, Hideyuki Takada, kennosuke Hoshina, and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **128**, 204308, 2008, 査読有

(5) Laser-induced fluorescence and pure rotational spectroscopy of the CH₂CHS (vinylthio) radical. Masakazu Nakajima, Akira Miyoshi, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **126**, 044307, 2007, 査読有

(6) Direct observation of the D' 2_g(³P₂) – A' ³Π(2_u) system for Cl₂ by laser-induced fluorescence spectroscopy: determination of the absolute position of the A' state. Takashi Yoshikawa, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Journal of Molecular Spectroscopy, **241**, 230 – 236, 2007, 査読有

(7) Interplay of methyl-group internal rotation and fine and hyperfine interaction in a free radical: Fourier transform microwave spectroscopy of acetyl radical. Eizi Hirota, Asao Mizoguchi, Yasuhiro Ohshima, Kaoru Katoh, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Molecular Physics, **105**, 455 – 466, 2007, 査読有

(8) Rotationally-resolved excitation spectrum of jet-cooled cyclohexadienyl radical. Masakazu Nakajima, Timothy W. Schmidt, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo, Chemical Physics Letters, **449**, 57 – 62, 2007, 査読有

(9) Intermolecular potential energy surface of Ar-NO. Yoshihiro Sumiyoshi and Yasuki Endo, Journal of Chemical Physics, **127**, 184308, 2007, 査読有

〔学会発表〕(計 3件)

(1) 住吉 吉英,
炭素鎖及び酸素鎖分子のフーリエ変換マイクロ波分光
日本分光学会中国四国支部広島地区大会
2009年1月21日 広島大学

(2) 住吉 吉英,
Ar-NOの分子間相互作用ポテンシャルの決定
分子科学討論会 2007年9月18日 東北大学

(3) 住吉 吉英,
Inter molecular potential energy surface of Ar-NO. 29th International symposium on free radicals.
2007年8月12日 アメリカ合衆国モンタナ州

6. 研究組織

(1) 研究代表者

住吉 吉英 (Sumiyoshi Yoshihiro)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
50291331