

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 31日現在

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750007

研究課題名（和文）：放電後混合型スリットノズルを組み合わせたCRDSによる新規不安定分子種の検出

研究課題名（英文）：Detection of transient species by using Cavity Ringdown spectrometer combined with a new type slit nozzle

研究代表者

須磨 航介 (KOHISUKE SUMA)

鹿児島大学・教育学部・准教授

研究者番号：10506728

研究成果の概要（和文）：

放電ノズルを組み合わせた CRD 分光器の開発を行った。研究期間前半は東京大学、後半は鹿児島大学で装置を立ち上げた。CRDS ではキャビティの反射率が分光器の感度に直接影響を与えるため、鹿児島大の装置では鹿児島地方特有の火山灰対策等などの特別な工夫が必要であったが、期間前半の東京大学の装置とほぼ同程度の性能の装置の開発が終了した。試料分子線の光軸外への拡散を防ぐため、スリットノズルに改良を加えた。HO<sub>3</sub> ラジカルの高精度分子軌道計算を行った。回転定数の実験値と実験結果をよく再現するポテンシャルから求めた振動回転定数から HO<sub>3</sub> の平衡構造を決定した。

研究成果の概要（英文）：

The Cavity Ringdown (CRD) spectrometer combined with the discharged nozzle was constructed in the University of Tokyo and Kagoshima University. Because CRD spectrometer is severely affected by reflectivity of mirror, the apparatus in Kagoshima was installed in clean room to keep out the ash from the volcano. New type slit nozzle was installed in new spectrometer to prevent the sample gas from diverging outside the optical axis. High-level ab initio calculation of the HO<sub>3</sub> radical was performed by using MRCI. The obtained potential energy surface of HO<sub>3</sub> reproduces experimental results well. The equilibrium structure of the HO<sub>3</sub> radical was determined by using the vibration-rotation coupling constants, which was obtained from the potential energy surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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、ラジカル錯体、キャビティリングダウン分光

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) CRDS 分光器の開発

気相の不安定分子種を対象とした分子分光学は多くの研究者による長い研究の中で進歩を続け、現在ではある程度ルーティン的に新規の分子種を検出でき、その結果も既知の理論で良く理解できるようになってきている。その意味では成熟した分野といえる。しかし、基本的な燃焼、大気、星間、生命反応中で重要な寄与をすると提案され、その分光検出が長い間望まれているが、未だに検出がなされていないラジカルやラジカル分子錯体は多く存在する。これらの分子の多くは既存の装置、従来の研究の延長で見出されるのではなく、新しい分光手法、特に不安定分子種の効率的生成手法、高感度の検出法の開発によって初めて検出できると考えられる。

不安定分子種の高感度検出法としては LIF が最もよく使われるが、蛍光を発しない分子種に対しては適用できないという欠点を持つ。やはり高感度検出法として良く使われる REMPI ではイオンが解離性の場合適用できない。これらのことが、現在のレーザー分光で観測可能な対象分子種を制限する最も大きな要因となっている。これに対し、直接吸収分光法である CRDS は、感度ではこれらの分光法に及ばないが、先の LIF や REMPI のような欠点がない。このため CRDS による新規の不安定分子種を検出する試みは少なからず行われているが、CRDS による既往の研究の多くが、常温から液体窒素温度のセル中での分光であり、低温の分子線中でしか存在できないような非常に不安定な分子種の検出は困難である。特にセル中での分子錯体の検出はほぼ不可能である。一方、CRDS と超

音速分子線を組み合わせた分光法は気相で非発光性の不安定分子種を検出することができる強力な手法である。しかし、現在までのところ本手法をラジカルやラジカル錯体の検出に積極的に用いている研究室は世界でも数例しかない。また、これらの研究室でも不安定分子種の効率的生成手法、分光器の感度とも改良の余地がある。

### (2) HOOO ラジカルの理論研究

HO<sub>3</sub> ラジカルは水素と酸素原子だけからなる、OH や HO<sub>2</sub> に次ぐ基礎的なラジカルである。しかし、その不安定性のため実験的に捉えることが難しく、最近になるまで分子構造や気相での存在といった基本的な性質は明らかにされていなかった。一方、理論計算による多くの研究がなされているが、用いる計算手法により計算結果が著しく変わってしまうなど、計算化学にとっても困難な系であった。ここ数年、幾つかの研究室により実験研究が行われ、その詳細な物性が明らかにされている。我々は FTMW 分光法により HO<sub>3</sub> の純回転遷移を観測し、気相でのその存在を証明し、回転定数から  $r_0$  構造を決定した。決定した  $r_0$  構造は平面 *trans* 型で、OH と O<sub>2</sub> が水素結合並みに弱く結合した特異な分子構造であった。その後、Lester らが IR-UV action 分光により、HO<sub>3</sub> の OH 伸縮振動と幾つかの結合音の赤外吸収スペクトルを観測した。さらに解離生成した OH の回転分布をもとに HO...O<sub>2</sub> の結合エネルギー(以下  $D_0$ )の上限値を 5.31 kcal/mol と見積もった。この値をもとに対流圏上部で 25% の OH ラジカルが HO<sub>3</sub> の形で存在すると予想している。ご

く最近、Sims らは CRESU 法により低温条件下での  $\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_3$  の平衡定数を決定し、 $D_0$  を導いた。Sims らの  $D_0$  は Lester らの上限値の半分以下の  $2.37 \text{ kcal/mol}$  であった。これらの実験結果を受け多くの理論計算が報告されたが、すべての実験結果を曖昧さなく十分な精度で説明したものは報告されていない。

## 2. 研究の目的

### (1) CRDS 分光器の開発

本研究では、大気、燃焼、星間化学での重要性が指摘されている不安定分子種の中で、その不安定性のため従来の分光手法では検出が難しい、或いは不可能とされていた分子種の検出、分子構造、電子構造等の解明を目的とし、新たに開発する「放電後混合型スリットノズル」を組み合わせた超音速分子線中キャビティリングダウン分光器 (CRDS) の開発を行う。この放電後混合型スリットノズルは、従来の放電ノズルでは難しかった選択的分子の生成をある程度可能にする。高感度直接吸収分光法である CRDS を用いることで、レーザー誘起蛍光法 (LIF) や多光子共鳴イオン化分光法 (REMPI) では

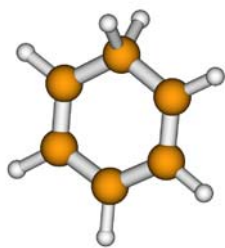


図 1  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  の分子構造

検出できない分子種の検出を可能にし、超音速分子線法を用いることで低温条件下でしか存在できないような不安定分子種の検出も可能にする。本装置を用いプロトン付加多芳香環化合物イオン特にそのプロトタイプである  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  の CRDS 分光を行い、その特異なプロトン移動ダイナミクスを明らかにし、ラジカル分子錯体の電子遷移の観測からは、その気相

での存在を示し、励起状態の分子間ポテンシャルに関する情報を得ることを目的とした。

### (2) HOOO ラジカルの理論研究

十分な精度の MRCI 計算により、回転定数や、振動数を高精度で再現する高精度のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を得る。また、実験で求めた回転定数を理論的に得た振動回転定数で補正し、 $\text{HO}_3$  の  $r_e$  構造を決定することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) CRDS 分光器の開発

研究期間後半は鹿児島大学にて新たにパルス放電ノズルを組み合わせた CRDS 分光器を立ち上げる。装置の改良と新型放電ノズルの開発を行い、これを用い比較的安定な分子種に対し試験的な観測を行い、感度の向上を図る。本装置を用いた新規不安定分子種の検出、特にプロトン付加ベンゼン  $\text{C}_6\text{H}_7^+$ 、ラジカル分子錯体の電子遷移の観測を試みる。 $\text{C}_6\text{H}_7^+$  が観測できた場合理論研究者とも協力し、プロトン移動のダイナミクスを明らかにする。

### (2) HOOO ラジカルの理論研究

基底関数には Dunning による aug-cc-pVxZ ( $x = \text{T, Q, 5, 6}$ ) (以下 AVxZ) を用いる。計算は Molpro 2009.1 を用いて行う。構造最適化、一点計算には Full-valence による MRCI を行い、PES の計算では CASSCF については Full-valence での計算を行い、MRCI では O の  $2p$ 、H の  $1s$  軌道からなる 10 軌道を活性軌道とする。 $\text{HO}_3$  の場合、 $\text{HO-O}_2$  の結合が弱く、基底関数重なり誤差 (BSSE) の影響を無視できない。さらに、MRCI は size-inconsistent な計算手法であり、Davidson 補正だけでは size-consistency error の影響を除外できない。そこで本研究では通常の MRCI で得られるエネルギー  $E_{\text{HO}_3}(\mathbf{R})$  に対し、BSSE による誤差  $\Delta E_{\text{BSSE}}(\mathbf{R})$ 、size-consistency error による誤差

$\Delta E_{SCE}(\mathbf{R})$ を補正し、

$$E_{real}(\mathbf{R}) = E_{HO_3}(\mathbf{R}) - \Delta E_{BSSE}(\mathbf{R}) - \Delta E_{SCE}(\mathbf{R})$$

ここで、

$$\Delta E_{SCE} = E_{HO_3}(\infty) - E_{OH} - E_{O_2}$$

$$\Delta E_{BSSE} = E_{OH}(\mathbf{R}) + E_{O_2}(\mathbf{R}) - E_{OH}(\infty) - E_{O_2}(\infty)$$

(Counterpoise 法)

として、 $E_{Real}(\mathbf{R})$ を求める。 $E_X(\infty)$ は

HO...OOの解離極限でのX(X = HO<sub>3</sub>, OH, O<sub>2</sub>)のエネルギーを表す。

#### 4. 研究成果

##### (1) CRDS 分光器の開発

鹿児島大学において新たに放電ノズルを組み合わせた CRD 分光器を立ち上げた。装置の概要は東京大学工学部において立ち上げた装置とほぼ同じである。CRDS ではキャビティを構成するミラーの反射率が分光器の感度を支配する。ところが、鹿児島地方では火山灰が実験室に流入するため、ミラーの反射率が落ち、前半で開発した装置と同様の装置では実験が困難であった。そこで実験室をクリーンルーム化するなどの対策を施し、安定して実験を行うことが可能になった。



図2 スリットノズル(左)と円錐ノズル(右)



図3 スリットノズル。ガス導入用の溝を矢印で記した

従来の円錐ノズル(図2)ではガスが二次元的に噴射されるため、光軸の外に噴射される試料ガスが無駄になっていた。ガスが光軸方向にのみ噴射されるように噴射口をスリット状にしたスリットノズルを作成した。しかし観測されるスペクトルのS/Nはそれほど向上しなかった。放電ガスの様子を観察したところ、ガスは一樣に放出されず、依然として光軸方向以外への流出があり、これが原因で本質的な改善にならなかったと考えられる。そこでスリットの幅を長くし、ガスが一樣に導入されるように溝を掘った(図3)。現状では、この新しいノズルを用いた実験は十分に行っていないがS/Nに大きな改善があることが期待される。

期間前半(東大工学部時代)に新規分子種の探査を行ったが、期間が限られていたこと、前述のノズルの問題があり、検出には至らなかった。今後再構築し改良を行った本装置を用い探査を行いたい。

##### (2) HOOO ラジカルの理論研究

AVQZでの最安定構造の周辺の900点で計算を行い、得られたPESから、振動数、振動の非調和定数、振動回転定数を計算した。 $\nu_1$ とその結合音の振動数の実験値と計算値を比較したところ、 $\nu_3$ (HOO変角振動)の関与する振動を除き誤差1%以内で実験結果を再現していた。 $r_0$ 構造における回転定数の理論計算値と実験値を比べると、理論計算値は実験値を誤差0.4%以内で再現している。また、CCSD(T)では中央のOO結合を短く見積もる(1.582Å)ため、振動回転定数を補正した場合でも回転定数の誤差は5%程度と大きい。実験による回転定数をMRCIによる振動回転定数で補正することで決定した $r_e$ 構造を図4に示す。 $r_0$ 構造に比べ $r_e$ 構造のHOOの角度は5°大きく、HO-OO結合距離は0.015Å

短い。最近 Stanton らは CCSD(T)による分子構造を報告し、HO<sub>3</sub>の平衡構造は振動の影響を受けている実験の  $r_0$  構造より彼らの理論計算結果に近いと主張した。しかし、彼らの平衡構造から計算される回転定数は、本研究で得られた  $r_e$  構造の回転定数に対し7%程度も異なっている。また、論文では触れていないが、CCSD(T)では *cis* 型が最安定になることも実験と明らかに矛盾する。Stanton らは EOM-CCSD(T)による計算で、HO...OO 結合の解離の PES には平衡構造に対し 5 kcal/mol 程度（解離極限に対し 2.5 kcal/mol 程度）の障壁があると報告した。本研究の MRCI/AVQZ による解離の PES を図5に示す。PES は OH-O<sub>2</sub> 錯体の長距離相互作用により A 点近傍で折れ曲がるが、障壁はない。MRCI/AVQZ の最適化構造で基底関数 AVxZ ( $x = T, Q, 5, 6$ )による一点計算を行い、HO...O<sub>2</sub>の結合エネルギーの CBS 極限值 ( $D_e = 4.71$  kcal/mol)を求めた。また、この  $D_e$  に対して HO<sub>3</sub> と OH、O<sub>2</sub> のゼロ点エネルギーの差 (HO<sub>3</sub> は本研究で得られた計算値、OH、O<sub>2</sub> は実験値)、および OH のスピン軌道分裂を補正し、 $D_0$  の理論値 ( $D_0 = 1.76$  kcal/mol)を得た。この値は Sims らにより報告された  $D_0$  を支持している。

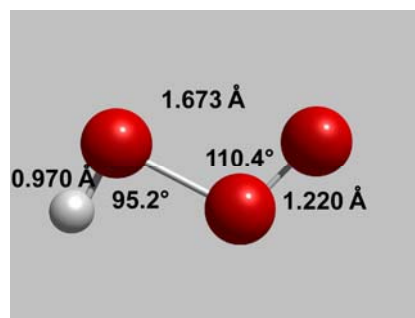


図4 HO<sub>3</sub> ラジカルの  $r_e$  構造  
末端の OH、OO 結合長は理論計算値に固定

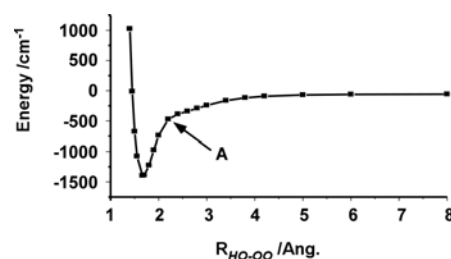


図5 HO<sub>3</sub> の解離 PES  
OH と末端の OO の結合長は平衡構造の値で固定した。

## 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 3 件)

[1] Spectroscopic detection of the most stable carbonic acid, *cis-cis* H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo *J. Chem. Phys.*, **134**, 044319-044325 (2011) 査読○

[2] Deuterium kinetic isotope effects on the gas-phase reactions of C<sub>2</sub>H with H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>) and CH<sub>4</sub>(CD<sub>4</sub>)

Akira Matsugi, Kohsuke Suma, Akira Miyoshi *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 4022-4031 (2011) 査読○

[3] Kinetics and Mechanisms of the Allyl + Allyl and Allyl + Propargyl Recombination Reactions

Akira Matsugi, Kohsuke Suma, Akira Miyoshi  
The Journal of Physical Chemistry A, **115**,  
7610-7624 (2011) 査読○

〔学会発表〕（計 1 件）

須磨航介、住吉吉英、遠藤泰樹「H<sub>2</sub>O ラジカルの高精度 ab initio 計算」、分子科学  
討論会、2010 年 9 月 14 日、大阪大学

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

須磨 航介 (SUMA KOHSUKE)

鹿児島大学・教育学部・准教授

研究者番号：10506728