

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410019

研究課題名(和文)キャビティーリングダウンを用いた新規ラジカル分子錯体の分光検出

研究課題名(英文)Cavity ring-down spectroscopy of radicals and radical complexes

研究代表者

須磨 航介 (SUMA, Kohsuke)

鹿児島大学・法文教育学域教育学系・准教授

研究者番号：10506728

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：パルス放電スリットノズルを組み合わせたキャビティーリングダウン分光法により、新規ラジカルおよびラジカル分子錯体の探査を行った。高分解能レーザーの導入とレーザーとスキャンプログラムとの完全同期等の装置開発および改良を行った。ラジカルのスペクトルのS/Nには一定の改善があったが、ラジカル錯体の観測には至らなかった。含ケイ素炭素鎖ラジカルの探査を行い、既報のラジカル種の電子遷移を確認できたが、新規のラジカル種の検出には至らなかった。  
H03ラジカルの共鳴効果の検討を行った。Fermi共鳴、コリオリ共鳴では振動励起状態にみられた回転定数の理論と実験の不一致の説明をすることはできなかった。

研究成果の概要(英文)：Spectra of radicals and radical complexes were searched using cavity ring-down spectroscopy coupled to a pulsed discharge slit nozzle. The apparatus was improved by introducing a new dye laser and preparing new scanning program. Although the signal to noise ratio of radicals was improved, their complexes have not been detected. Spectra of carbon chain radicals containing silicon, those have already reported were successfully observed, but new similar species have not been detected.

Fermi resonance and Coriolis resonance of the H000 radical have been investigated. These resonance effects cannot explain the discrepancy between the theoretical rotational constants of vibronically excited states and experimental ones.

研究分野：物理化学

キーワード：ラジカル CRDS 高分解能分光

## 1. 研究開始当初の背景

ラジカルやラジカルが希ガスまたは分子とファンデルワールス結合・水素結合などで弱く結合した分子種であるラジカル分子錯体は大気化学・燃焼化学などでの反応の中間体として重要な役割を果たすことから、様々な手法により活発な研究が行われてきた。しかし、こういった分子種はその不安定性ゆえに観測に十分な量を生成することが難しく、適用可能な実験手法は限られる。このため、実験による電子遷移の研究では高感度の分光法であるレーザー誘起蛍光法(以下 LIF)や共鳴多光子イオン化法(以下 REMPI)などがよく用いられる。本研究で用いたキャビティリングダウン(CRD)分光法は感度ではこれらの手法に及ばないが、直接吸収分光法であるため、対象とする種がある程度の量存在し、十分な遷移モーメントを持てば、励起状態の素性によらず観測が可能である点で優れている。特に CRD 分光法は LIF では観測できない非発光性の分子種・状態の観測が可能である点で特別な重要性をもつ。

## 2. 研究の目的

パルス放電スリットノズルを組み合わせた CRD 分光法により、大気、燃焼、星間化学で重要な役割を果たすことが提案されている分子種、またはその可能性を提案しうる分子種の電子遷移の観測を行い、観測結果から電子励起状態の分子構造や励起状態のダイナミクスについて詳細な知見を得ることを目的とした。

また、実験研究と並行して、幾つかのラジカルおよびラジカル錯体について理論研究を行った。HOOO ラジカルの理論研究では非調和共鳴に関する知見を得て、これまでの研究で指摘されていた理論と実験の不一致を説明することを目的とし、ケイ素を含む炭素鎖分子の理論研究では励起状態および基底状態におけるレナー・テラー効果についての詳細な知見を得て、CRD によるスペクトル観測に必要な情報を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) ラジカルおよびラジカル分子錯体の分子軌道計算

分子軌道計算には Molpro2012 を用いた。計算手法は電子基底状態の計算では主に CCSD(T)を用い、電子励起状態では MRCI を用いた。ただし、静的電子相関が重要な HOOO ラジカルでは電子基底状態についても MRCI を用いた。基底関数は Dunning の基底関数である cc-pVXZ (X=3,4,5) または aug-cc-pVXZ を用いた。振動数計算は HO<sub>3</sub>ラ

ジカル以外の非直線分子、非縮重電子状態の直線分子の場合 Molpro で計算を行った。HO<sub>3</sub> ラジカルでは survibtm を使い、摂動計算により振動回転定数や非調和定数など振動数以外の分子定数を計算した。縮重電子状態の直線分子では GF 行列法により振動数を計算した。

(2) パルス放電スリットノズルを組み合わせた CRD 分光

放電により対象とするラジカルを生成可能な試料を希ガス(本研究では Ar)で希釈する。これを押圧 4~8atm でチェンバー(内圧 2Pa)に噴射し、ガスの噴射に同期してパルス放電を行い、ラジカルおよびラジカル錯体を生成させた。内圧がやや高いため回転温度は 20~50K 程度と高めになるが、噴射するガスの量を増やすことができるため、生成するラジカルの量を稼ぐことで、CRDS の感度の不足をある程度補っている。スペクトルが複雑になるため、その帰属は難しくなるが、高い回転励起状態や場合によっては振動励起状態についても情報を得ることができる。

## 4. 研究成果

(1) CRD 分光器の改良

## CRD ミラー

本研究課題初期は CRD ミラーのトラブルが続発し、分光探査をまったく行うことができなかった。具体的には、ミラー反射率が低下し、実験に用いたすべてのミラーでリングダウン信号を観測できなくなった。この症状はミラーを洗浄してもまったく改善せず、新規に調達したミラーを使用した場合も真空ポンプの起動と同時に反射率が低下した。このため、真空ポンプのオイルの交換等を施したが、改善はみられず、原因究明に時間を要した。様々な処置を施したが、結局チェンバー内を洗浄したところ反射率の低下は起こらなくなった。長期の使用でチェンバー内に蓄積した放電による煤等がポンプの起動時にチェンバー内に放出され、ミラーを汚染したと考えられる。ミラーの反射率の確保は CRD 分光では極めて重要であり、本装置では定期的なチェンバーの清掃が重要であることが分かった。

## 高分解能レーザーの導入

新たに高分解能の色素レーザー(Lambda Physik Scanmate)を導入した。エタロンを用いることで分解能が 0.025cm<sup>-1</sup> の光を得ることができる。これまで用いていたレーザー(Continuum ND60)に比べて分解能が向上したことで、回転定数の小さな錯体も観測対象とすることが可能となった。また分解能の向上により、実効的な信号強度が向上したため、これまで観測の難しかった微弱な遷移の観

測も可能になった。

#### 測定プログラムの改善

これまでレーザーの波長掃引と観測プログラムのスキャンが完全に同期していなかったため、信号強度のロスや、広範囲での波長掃引で波長校正が正確に出来ないなどの問題があった。新規レーザー導入と同時に測定プログラムの改善と必要な機器の導入を行い、これらの問題を解決した。

#### (2) CN ラジカル錯体の探査

4.(1)の装置の改良等により CN ラジカルの信号強度に著しい改善が見られた、またノイズについても以前にくらべかなり抑えることができた。このため再度、含 CN 錯体の探査を試みた。まず CN ラジカルの A-X 遷移の (3,0)バンドの周辺の既報の Ar-CN 錯体の遷移の観測を試みたが、錯体の吸収を観測することはできなかった。ただし、以前に比べ実験条件はかなり改善しており、近赤外領域にある CN ラジカルの更に強い遷移の周辺で同様の実験を行うことができれば、観測の可能性は十分にある。また、結合エネルギーの大きい水錯体は、Ar 錯体に比べ生成量も多く、現状の装置でも十分に観測の可能性があり、現在探査を勧めている。

#### (3) 含ケイ素炭素鎖分子の電子遷移

先述のミラーのトラブルによる遅れや、ラジカル錯体の探査が想定通りに進行しなかったため、研究課題開始当初は予定していなかった含ケイ素炭素鎖分子の電子遷移の理論および実験による研究を行った。

#### SiC<sub>n</sub>H(n=3,4,5)ラジカルの CRDS 探査

後述の SiCCN ラジカルの CRD 探査に先だって既に LIF と R2PI により電子遷移が報告されている SiC<sub>3</sub>H ラジカルの  $\tilde{A} - \tilde{X}$  遷移の CRDS による観測を行った。ラジカルは SiCl<sub>4</sub> 0.2%、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 0.6% をアルゴンで希釈した混合ガスに対する放電により生成させた。オリジンバンドの強度で 10ppm/pass と非常に弱いながら SiC<sub>3</sub>H の吸収が観測された。ただし、実験では SiCl<sub>4</sub> を用いたため、ノズル、パルスバルブ、配管の腐食・損傷が大きく、実験の続行が困難な状況に陥り、信号強度の最適化は十分行うことができなかった。装置の修理を行った後、ハロゲンを含まない試料であるトリメチルアリルシラン(TMAS)の放電による実験を行った。TMAS は分子内に SiC<sub>3</sub>H 骨格を持ち、放電によるメチル基、水素の解離のみで SiC<sub>3</sub>H を生成でき、後続の反応を必要としない点で有利と考えられる。現在までのところ信号強度の有意な改善には至っていない。今後さらに条件の最適化を行い、十分な信号強度が得られたら、既報の実験で観測されていない低い変角振動の励起準位か

らのホットバンドの観測を試みる。また、さらに炭素鎖が伸びた分子種である SiC<sub>4</sub>H ラジカルや SiC<sub>5</sub>H ラジカルはおそらく蛍光を発しないため LIF による高分解能の分光研究が行われていない。SiC<sub>3</sub>H ラジカルの実験で得られた条件を参考に、これらの CRD による高分解能スペクトルの観測を予定している。

#### SiCCN ラジカルのレーナー・テラー効果に関する理論研究

$\tilde{X}^2\Pi_i$ ,  $\tilde{A}^2\Sigma^+$ ,  $\tilde{B}^2\Pi_r$  状態における SiCCN ラジカルの ab initio 計算を行い、分子構造、平衡構造近辺のポテンシャルを得た。変角振動 ( $\nu_4$ (CCN 変角振動),  $\nu_5$ (SiCC 変角振動)) のポテンシャルからレーナーパラメーターを計算した。レーナーパラメーターは  $\tilde{X}^2\Pi_i$  状態で  $\epsilon_4 = -0.12$ ,  $\epsilon_5 = -0.08$ ,  $\tilde{B}^2\Pi_r$  状態で  $\epsilon_4 = -0.10$ ,  $\epsilon_5 = 0.50$  であった。さらにレーナー・テラー効果と変角振動の準位構造を調べるため、4原子分子 ( $^2\Pi$ ) の変角振動準位を計算するプログラムを作成した。プログラムではレーナー・テラー効果のハミルトニアンを含む振動およびスピン軌道相互作用のハミルトニアンを直接対角化している。レーナー・テラーのハミルトニアンは  $\Delta v_i = \pm 2$  ( $i=4,5$ ) の間に行列要素を持つため、原理的には無限次元の行列が必要になるが、対象としている低い振動準位の計算結果に影響がでない程度で打ち切った。作成したプログラムに ab initio 計算で得られた分子定数を入れ、振動エネルギー準位図 (図 1) を得た。 $\tilde{X}^2\Pi_i$  状態では  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  モードともレーナー・テラー効果による分裂は小さい。特に  $\nu_5$  モードは分裂の殆どがスピン軌道相互作用によるものである。一方  $\nu_4$  モードは  $\nu_5$  モードに比べるとやや大きなレーナー・テラー分裂を与えている。

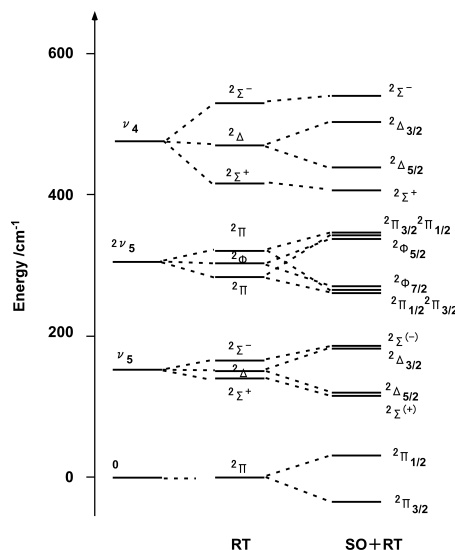


図 1 SiCCN ラジカル( $\tilde{X}^2\Pi_i$ )の振電準位

$\tilde{B}^2\Pi_r$  状態では、 $\nu_4$  モードのレーナーパラメーターは  $\tilde{X}^2\Pi_i$  状態とほぼ同じ値であるのに対

し、 $\nu_5$  モードは符号が逆転し、その絶対値も大きな値をとる。 $\tilde{X}^2\Pi_i$  状態と同様に振電エネルギー準位を計算した結果を図 2 に示す。 $\nu_5$  モードは大きなレナーパラメーターを反映し、基底状態の  $\nu_5$  モードに比べ、レナー・テラー分裂が大きい。

SiCCN ラジカルでは 軌道が SOMO 軌道であり、非結合性の 軌道がそのすぐ下にある。一方で等原子価のラジカル種である  $C_3N$  ラジカルでは非結合性の 軌道と 軌道のエネルギーが逆転し、軌道が SOMO になる。このため、 $C_3N$  の  $\tilde{A}^2\Pi_i$  状態が SiCCN の基底状態と対応する。 $C_3N$  の  $\tilde{A}^2\Pi_i$  状態では SiCCN の  $\tilde{X}^2\Pi_i$  状態とは対照的にレナー・テラー効果が大きく、曲線構造をとることが実験的に明らかにされている。等原子価で同じ電子配置の両者間でこのような大きな違いがみられたことは興味深い。

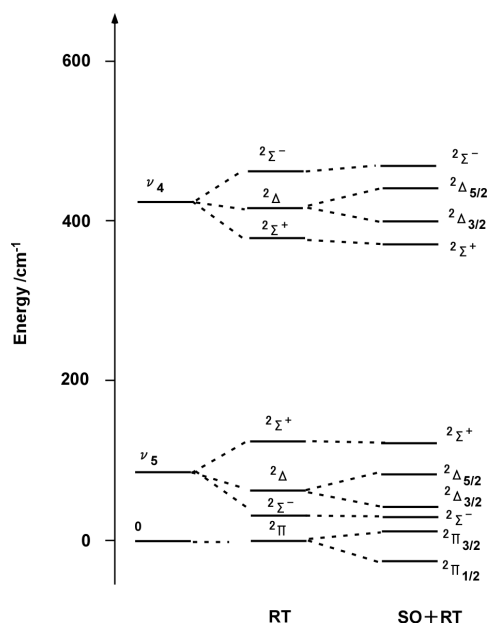


図 2 SiCCN ラジカル( $\tilde{B}^2\Pi_r$ )の振電準位

#### SiCCN ラジカルの CRD 探査

SiCCN ラジカルは過去に  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移の LIF 分光が試みられているが、信号の観測には至っていない。同じく LIF で同様の生成手法により、等電子の分子種である  $SiC_3H$  ラジカルの  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移が観測されていることから SiCCN ラジカルの  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移は蛍光を発しない可能性がある。そこで本研究では SiCCN ラジカルの CRD による探査を行った。4. (3) で行った理論計算により見積もった SiCCN ラジカルの  $\tilde{A}-\tilde{X}$  遷移の予想遷移波長の周辺で CRDS による探査を行った。 $SiCl_4$  0.2% をアルゴンで希釈したガスを  $CH_3CN$  の液溜めに通し、混合ガスに対するパルス放電により SiCCN ラジカルの生成を試みた。探査により未同定の遷移が観測されたものの、明確に SiCCN ラジカルと帰属できる遷移は観測さ

れなかった。この探査においても  $SiCl_4$  による装置の損傷で必ずしも十分広い波長領域に渡って観測を行うことができず、現在  $SiCl_4$  以外の試料を用いた探査を進めている。

#### HOOO ラジカルの非調和共鳴に関する研究

HOOO ラジカルの MRCI 計算で得られたポテンシャル曲面を用いた力場解析から計算される分子定数は既報のほとんどの実験結果を極めて良い精度で再現した。しかし、一部の振動励起状態の回転定数の誤差が大きく、局所的な摂動の存在の可能性が示唆された。本研究では、局所的な摂動の可能性として Fermi 共鳴およびコリオリ共鳴について検討を行った。これらの共鳴効果による回転定数への影響を見積もったが、実験と計算との誤差に比べて共鳴による回転定数の変化は非常に小さく、不一致を説明することはできなかった。本研究で考慮した共鳴より高次の共鳴が影響を及ぼしているのかもしれない。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

K. Suma, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo

“Force-field calculation and geometry of the HOOO radical”, Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy, 2015 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

#### 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