

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20850006  
 研究課題名（和文） 放電後混合型スリットノズルによる不安定分子の生成と高感度検出  
 研究課題名（英文） Production of transient molecules and their detections by using highly sensitive spectroscopic methods and a new type slit nozzle  
 研究代表者  
 須磨 航介（KOHISUKE SUMA）  
 東京大学・大学院工学系研究科・助教  
 研究者番号：10506728

研究成果の概要（和文）：本研究ではパルス放電ノズルを組み合わせたレーザー誘起蛍光法およびキャビティリングダウン分光器の立ち上げを行った。CN ラジカルの吸収スペクトルをモニターしつつ装置の最適化を行い、本装置が通常のラジカルのスペクトル観測には十分な感度を持つことを確かめた。さらに、新しいスリット電極を作成し、本研究の目標の一つであったラジカル分子錯体のプロトタイプである希ガス錯体 Ar-CN の検出を試みている。

研究成果の概要（英文）：

The Laser Induced Fluorescence (LIF) and Cavity Ringdown (CRD) spectrometers combined with the pulsed discharged nozzle have been constructed. This apparatus were optimized by monitoring the intensities of the absorption spectra of the CN radical. It was confirmed that these spectrometer have enough sensitivity to observe spectra of radicals. A new type slit discharge nozzle was constructed. Now, we are trying to observe electronic transition spectra of rare gas-molecule / radical-molecule complexes, such as H<sub>2</sub>O-OH or Ar-CN by using the CRD spectrometer and new type slit nozzle.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

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：高感度分光、放電後混合型ノズル、ラジカル、ラジカル錯体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 気相の不安定分子種を対象とした分子分光学はノーベル賞を受賞した G.Herzberg をはじめとした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ラジカルを検出でき、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にもかかわらず、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。

(2) 不安定分子種の高感度検出法としてはレーザー誘起蛍光法(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共鳴多光子イオン化法(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キャビティリングダウン分光法(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。

## 2. 研究の目的

- (1) 超音速分子線中 LIF、CRDS の立ち上げ
- (2) 効率的ラジカル生成法の開発と分光器の高感度化による S/N の改善
- (3) ある程度選択的に目的分子の生成が可能な新型の放電ノズル(放電後混合型ノズル)の開発により、従来の手法では観測が殆ど不可能であった不安定分子種の検出を行う。
- (4) 本装置の長所を活かし、 $C_6H_7^+$  など多芳香環化合物(PAH)の水素付加イオン、ラジカル分子錯体の検出を行う。
- (5)  $C_6H_7^+$  のプロトン移動のダイナミクスを、分光データを基に明らかにする。

## 3. 研究の方法

まず、CRDS 分光器の立ち上げを行う。必要な高分解能レーザー、排気系、チェンバー、光学系の調達、作成を行う。チェンバーは CRDS に加え、LIF 分光も行えるよう設計する。CRDS による分光が計画どおりに進まない場合や観測対象が蛍光を発する分子である場合、LIF 分光

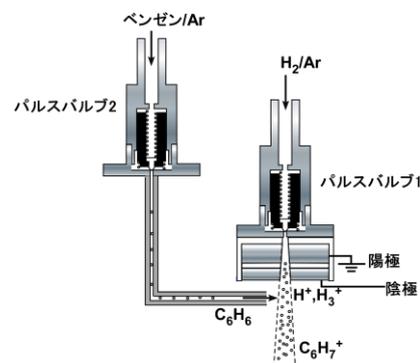


図1 放電後混合型ノズルの概略図

も積極的に活用する。超音速分子線中で CRDS を行う場合、観測する分子の濃度がセルの CRDS に比べて少ないため、必要な感度が得にくいと考えられる。そこで、本研究では超音速分子線用チェンバーでよく用いられる油拡散ポンプあるいはターボ分子ポンプは用いず、排気速度の大きい大型のメカニカルブースターポンプで排気を行うことで、大量の試料ガスの噴射が可能になるよう工夫する。この場合、到達真空度は若干高めとなり、分子線の温度としてはやや高めとなるが、対象とする分子種の生成には特に問題ないと考えられる。

CRDS 分光器の立ち上げが終了した段階で、幾つかの既知の安定分子を対象に分光器の感度チェックを行う。さらに、通常のパルス放電ノズルを作成し、ラジカルに対しても分光器の感度のチェックを行う。ある程度 CRDS 分光器の立ち上げのめどが立ったところで、**放電後混合型ノズル**の開発に取り掛かる。この新しいノズルについて概説する。ラジカルやラジカル錯体の生成に先程の放電ノズルを用いた場合、様々な分子を生成できるという長所がある反面、選択的に目的分子を生成することが難しいという短所を併せ持つ。そこで、本研究では目的とする分子種をある程度選択的に生成するため、新たな放電ノズルを開発する。動作原理について  $C_6H_7^+$  の生成を例に簡単に説明する。図1に示したように、放電をさせたくない前駆体であるベンゼンに対しては放電を行わず(パルスバルブ2、以下 P2)、放電させたい前駆体である水素には放電を行い(パルスバルブ 1、以下 P1)、放電プラズマ中で生成した  $H^+$  や  $H_3^+$  にベンゼンを後から混合することで、ある程度選択的に  $C_6H_7^+$  の生成が可能となる。同様に P2 に水、P1 にラジカル前駆体を導入すれば、効率的にラジカル分子錯体を生成できる。他にも前駆体の組み合わせ次第で様々な不安定分子種の選択的、かつ効率的生成に応用が可能である。新型ノズル製作後、テ

ストとして P1 に Ar、P2 にヘリウムで希釈した水を導入し、Ar-OH 錯体を生成し、その信号をモニターしながら、装置の最適化を行う。また、吸収光路長を稼ぐため、P1の電極の分子線出口はスリット状にする。本装置を用いて新規不安定分子種、特に  $C_6H_7^+$  (図 2) やラジカル分子錯体の探査を行う。

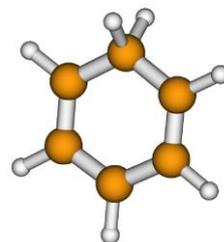


図 2  $C_6H_7^+$  の分子構造

#### 4. 研究成果

(1) 初年度の研究では CRDS 分光器の立ち上げに先立ちレーザー誘起蛍光法 (LIF) 用の分光器の立ち上げとパルス放電システムの開発を行った。パルス放電用回路などの必要な電子回路、測定用のプログラムなどをほぼ全てを自作し、安価で柔軟性に富む分光器を作成できた。本装置を用いて試行的な実験を行った。超音速分子線の生成に用いる排気用のポンプには良く用いられる油拡散ポンプやターボ分子ポンプではなく、排気速度の大きい大型のメカニカルブースターポンプを用い、大量の試料ガスの噴射が可能になるよう工夫した。このことは特に CRDS で感度の著しい向上をもたらすと期待される。分光器の光源は YAG 励起の色素レーザー、さらに倍波結晶を用いることで可視から紫外領域までの分光が可能である。波長較正には波長挿引と同時に観測するヨウ素の吸収スペクトルを用いた。

初年度は装置の作成に殆どの時間を費やしたため、本格的なスペクトルの観測、解析には至らなかった。

(2) 遠藤研究室との共同研究により炭酸分子 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) の検出に成功した。炭酸は生体内などのあらゆる化学で重要な役割を果たす基礎的な分子であるが、本研究により初めて気相での存在が確認され、分子構造など基礎的な情報が明らかになった。

(3) 次年度の研究によりパルス放電ノズルを組み合わせた CRDS 分光器の立ち上げが完了した。CN ラジカルの吸収スペクトル(図3)をモニターしつつ装置の最適化を行った。最終的に本装置が通常のラジカルのスペクトル観測に十分な感度を持つことを確かめた。さらに、本研究の目標の一つであったラジカル分子錯体のプロトタイプである希ガス錯体 Ar-CN の検出を試みたが、現在のところ明確な検出には至っていない。この原因の一つとしてラジカルの生成量が未だ不十分であることが考えられる。幾つかの装置の改良により、現状の打開を試みている。その一つとして、放電スリットノズルを作成した。レーザー軸方向にのみ放電ガスが噴射されるよう、スリット、電極の構造に工夫を施した。

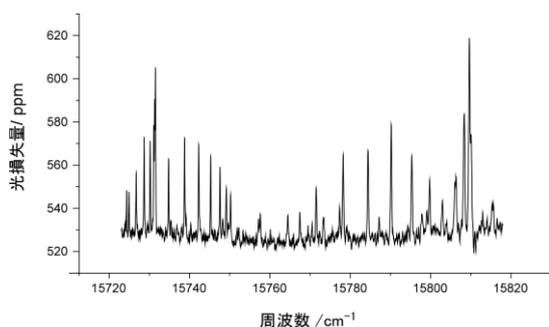


図3 CNラジカルのCRDS  
スペクトル

(4)本装置による更なる挑戦的な観測対象を見出すため、装置開発、実験と並行して高精度の理論計算を行った。その中の一つである  $\text{HO}_3$  ラジカルの結果について概説する。 $\text{HO}_3$  ラジカルは古くからその重要性が指摘され

つつ、実験的な困難のため研究のあまりなされていなかった系である。2005年申請者が気相での検出に成功したことをきっかけに、幾つかのグループによる理論、実験による研究が活発に行われてきたが、それらの結果には矛盾が指摘されているなど厄介な系である。本研究で行った高精度の MRCI 計算は既報の回転定数、振動数等の実験値を誤差 1%程度で再現することができた。本計算による  $\text{HO}_3$  の結合解離エネルギーは 1.14kcal/mol となり、実験から間接的に求められている値よりかなり小さい。実験との不一致の原因については必ずしも十分に解明できていないが、従来提案されていた気相中の  $\text{HO}_3$  の濃度は高く見積もられ過ぎていた可能性がある。さらに同じ高精度の計算手法を用いて励起状態の計算を行ったところ、強く結合した励起状態が存在することが分かり、本研究で開発した分光器による観測の準備を進めている。

#### 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 2件)

[1]Rate constants and kinetic isotope effects on the reaction of  $\text{C}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  with  $\text{CH}_4$  and  $\text{CD}_4$ ,  
A. Matsugi, K. Suma and A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 4580-4585 (2010)

[2] Spectroscopic detection of isolated carbonic acid,  
T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo *J. Chem. Phys.*, **130**, 204308-204315 (2009)

〔学会発表〕(計 1件)

須磨航介、「酸素を含むラジカル、ラジカル分子錯体のマイクロ波分光」、日本分光学会年次講演会、2008年11月19日、東北大学

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

須磨 航介 (SUMA KOHSUKE)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：10506728

### (2) 研究分担者

なし

研究者番号：

### (3) 連携研究者

なし

研究者番号：