

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750020

研究課題名(和文) 新型放電ノズルによる新規不安定分子種の検出とその内部運動ダイナミクスの探求

研究課題名(英文) Detection of transient species using new type discharge nozzles and studies of their internal motions

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：パルス放電ノズルを組み合わせたCRDS分光法によるラジカル分子錯体の電子遷移の観測に必要な装置の改良を行った。試験的に既に電子遷移の知られているAr-CN錯体について探査を行った。装置の改良により180ppm/pass程度の強いCNラジカルの遷移が観測されたが、明確にAr-CN錯体に帰属される遷移は観測されなかった。結合エネルギーが大きく、生成量の多いH2O-CN錯体についても同様の実験を行ったところ回転構造の分解されないスペクトルが観測された。この他計算環境を整備し、H03ラジカルの基底状態および第一電子励起状態についての理論研究を行った。

研究成果の概要(英文)：The apparatus of PDN-CRDS has been improved to observe electronic transitions of the radical-molecular complexes. We tried to observe electronic transitions of their prototypical species of the Ar-CN complex. Although the intensity of the strongest absorption of the CN monomer was improved to 180 ppm/pass, absorptions of the complex were not observed. Absorptions of water complex, H2O-CN were also searched under similar experimental conditions and weak broad absorptions were observed. The spectral carrier has not been confirmed so far due to their intensities and the wavelength resolution of the utilized laser.

The ground state and first excited electronic state of H03 were studied. The re structure of ground state H03 was determined using experimental rotational constants and theoretical rotation-vibration constants. The molecular structure of H03 in the first excited electronic state was found to be similar to closed-shell species H03H.

研究分野：物理化学

キーワード：高分解能分光 分子軌道計算 フリーラジカル CRDS

1. 研究開始当初の背景

ラジカルやラジカル錯体は化学反応の中間体として重要であるだけでなく様々な化学で重要な役割を果たすため、積極的な研究が行われてきた。しかし興味のある分子種の多くは十分な量の生成が難しく、適用可能な分光手法は限られる。キャビティリングダウン(CRD)分光法は高感度の吸収分光法であり、このような分子種の探査に適した手法の一つである。代表者は研究開始当初までに鹿児島大学において高感度の分光法の一つである CRD 分光器の立ち上げを行い、比較的検出の易しい既報の分子種については分光探査が可能となっていた。しかし、特にラジカル分子錯体については分光検出に十分な量の生成が難しかった。また、装置の光源の分解能も錯体の検出には不十分であり、これらのことが相俟って観測対象種は制限されていた。

またラジカルやラジカル錯体の実験準備及び分光データの解析には自前の大規模な計算機環境の配備、分子軌道計算プログラム等の充実化をはかる必要があった。

2. 研究の目的

CRD 分光法は高感度の直接吸収分光法であり、感度では LIF などの手法に及ばないが、蛍光を発しない分子種も含め高感度で検出できる点で優れている。本研究課題ではこの特徴を活かし、パルス放電ノズルを組み合わせた CRD 分光器をもちいて大気、燃焼、星間など様々な化学で重要な役割を果たす可能性のあるラジカル及びラジカル分子錯体を検出することを目標とした。また実験だけでは得られない情報については計算機を整備し、高精度の分子軌道計算による理論研究で補うこととした。さらに、これを用い HOOO ラジカルの基底状態および第一電子励起状態について詳細な理論研究を行った。

3. 研究の方法

(1)ラジカル及びラジカル錯体の理論研究

本研究課題資金により、新たに計算機 2 台、高精度分子軌道計算プログラムを導入し以下の理論研究を行った。

(a)HOOO ラジカル(基底状態)

計算には高精度の分子軌道計算手法である MRCI を用いた。基底関数には Dunning の aug-cc-PVXZ(X=T,Q,5,6)を用いた。MRCI に先だて行った CASSCF では価電子軌道だけでなく酸素原子の 1s 軌道も活性軌道にした。このことは計算結果には大きな影響を及ぼさないが CASSCF の計算を安定的に行う上で重要であった。以前の研究では最もエネルギーの低い ${}^2A''$ と ${}^2A'$ で状態平均を行ったが、これも CASSCF が不安定になるため、本研究では行わなかった。MRCI ではすべての価電子軌道を活性軌道とした。さらに後述の OH-O₂ 錯体では BSSE 補正とサイズコンシステンシー補正を行った。

実験で求まっている回転定数から平衡構造を決めるために振動回転定数を理論計算により求めた。計算で求めた平衡構造近辺の 437 点で MRCI/AVQZ によりエネルギーを計算した。基準振動解析と二次の摂動計算により調和振動数、振動回転定数などを求めた。

(b)HOOO ラジカル(第一電子励起状態)

HOOO ラジカルには他の過酸化ラジカル同様低い電子励起状態が多数存在する。基底状態の場合と同様な計算を ${}^2A''$ と ${}^2A'$ でそれぞれ 4 つの状態で行ったところ、第一電子励起状態である ${}^2A'$ には束縛状態が存在し、その他の状態は HO₃ → OH + O₂ に対しポテンシャル曲線は解離的であることが分かった。そこで第一電子励起状態に対し、詳細な分子軌道計算を行った。CASSCF では価電子軌道に加えてコア軌道も最適化している。MRCI ではすべての価電子軌道を活性軌道とした。計算コストの問題のためポテンシャルエネルギー曲面(PES)の計算では RS2C を用いた。計算コストをさらに削減するため CASSCF、RS2C の活性空間を狭めた計算も試みたが PES が不連続になるなどの問題が見られた。一方で Full-valence の RS2C は最適化構造、PES とも MRCI の結果をよく再現した。

(2)ラジカル錯体の CRDS 分光

(a)Ar-CN 錯体

Ar-CN 錯体の A-X 遷移の探査を行った。錯体の探査は CN ラジカルの A-X 遷移の 3-0 バンドの近辺 677~700 nm で行った。キャビティを構成するミラーには LAYERTEC の反射率 99.995%を用いた。Ar-CN 錯体は Ar ガスをアセトニトリルで満たした液だめへ通し、これを背圧 8 気圧でパルス放電スリットノズル(放電電圧 2.2 kV)から超音速分子線として噴射することで生成を試みた。真空チェンバーは大型のメカニカルブースターポンプで排気し、内圧は約 1Pa 程度であった。パルスバルブのピンホール状の噴射口からスリットへの導入部分をテーパ状に加工することでガスが光路状に直線的に噴射されるよう工夫した。スリットの幅は 300 μm に設定した。ノズルの出口からレーザー光までの距離は約 30 mm とした。これらの実験条件は CN ラジカルの低い回転準位の吸収強度をモニターしつつ最適化して得た。しかし、錯体に適した実験条件は単体のそれとは大きく異なる可能性も考えられるので、今後何らかの安定分子錯体で実験条件を再検討したい。

(b)H₂O-CN 錯体

実験条件は Ar 錯体と同じく CN 単体の吸収をモニターしつつ最適化して得た。アセトニトリルの液だめの次段に水の液だめを用意し、バッファーガスを通すことで錯体の生成を試みた。

4. 研究成果

(1)ラジカル及びラジカル錯体の理論研究

(a)HOOO ラジカル(基底状態)

●OH-O₂ 錯体の存在と HOOO ラジカルへの影響

ポテンシャル曲面には OH-O₂ 錯体(図1)に対応する極小($D_e = 165\text{cm}^{-1}$)が見いだされた。尚 HOOO ラジカルから OH-O₂ 錯体に至る遷移状態は OH + O₂ より低く、CRESU の実験結果と矛盾しない。HOOO ラジカルの HO-O₂ 結合は水素結合並に弱いため、その r_0 構造や振動数などに後述するように無視できない影響を与えることが分かった。

図1から分かるように錯体による相互作用は OH の H 原子側を O₂ へ向けるようにはたらく。この影響はポテンシャル曲面(特に HOO の変角方向: θ_{HOO})にも見てとれる。

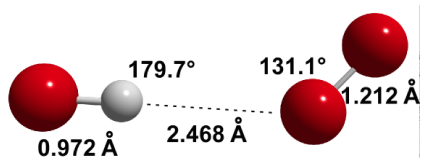


図1 OH-O₂ 錯体の分子構造

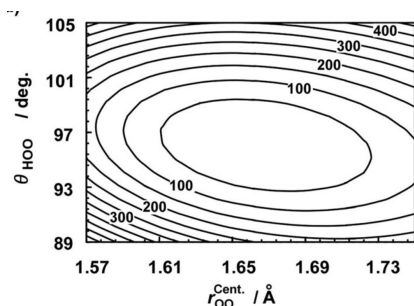


図2 MRCI による $r_{\text{OO}}^{\text{Cent}}$ vs q_{HOO} の PES

たとえば、 $r_{\text{OO}}^{\text{Cent}}$ (中央の OO 結合長)と q_{HOO} の 2次元の PES(図2)をみると両者は比較的強く相互作用を及ぼし合っていることが分かる。このことは次のように解釈できる。 $r_{\text{OO}}^{\text{Cent}}$ が伸びると HO...O₂ の錯体としての色合いが強くなるので、先述の錯体の相互作用の影響が強くなる。このとき水素原子は酸素側に傾くことになり q_{HOO} は小さくなる。

●振動数

本計算で得られた振動数は既報のすべての実験値を誤差 19cm^{-1} 以内で再現できた。他の高精度理論計算による研究では PES をスケールリングする必要があったが、本計算ではそのような必要は無かった。HOO 変角振動に比較的大きな誤差が生じたが、これは先述の錯体の相互作用によるものと考えられる。もし動的電子相関をもっと考慮することができ

ればこの誤差はさらに小さくできると期待できる。分子面外のねじれ方向の PES はゆるく、摂動による計算が不適切である可能性があるため、一次元の自由回転近似により直接シュレーディンガー方程式を解いて結果の比較を行った。トンネリングの効果を見積り、補正を行ったところ、僅か(数 cm^{-1})ではあるが改善が観られた。1次元のモデルによると cis-HOOO が存在する可能性が示唆された。これまでいくつかの HOOO ラジカルに関する実験が報告されているが Lester らによる実験のみで cis-HOOO の可能性がある遷移が観測されている。cis-HOOO の振動数についても同様の計算を行ったが実験値とは大きな差があった。この点については今後実験、理論によるさらなる研究が必要であろう。

●回転定数と平衡構造

理論計算による振動回転定数を補正した回転定数と実験値を比較したところ誤差 0.9%以内でよく再現した。さらに IR-UV による実験で得られている振動励起状態の回転定数と理論計算による値を比較したところいくつかの例外を除いてよく再現していることが分かった。このことは今回の PES が広い領域で精度が高いことを示唆している。例外的に観られた大きな誤差は摂動計算では考慮出来ていない局所的な摂動によるものであると考えられる。慣性欠損はすべての同位体で計算値が実験値より一律に約 $0.02\text{u}\text{\AA}^2$ だけ上回った。したがってこの誤差は電子すべり効果(electron slippage effect)によるものと考えられる。この効果を Oka らが導いた式により見積もったところ $0.0058\text{u}\text{\AA}^2$ となり誤差の約 3 割はこの効果で説明できた。

理論計算による振動回転定数と実験による回転定数から HOOO ラジカルの平衡構造を決定した。(図3)興味深いことに中央の OO 結合長は非常に弱いにもかかわらず、ゼロ点振動の効果を差し引いてもその結合長は r_0 構造の値と大きな変化が無かった。

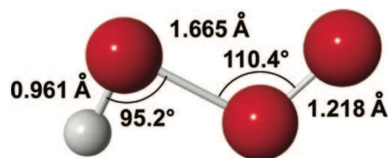


図3 HOOO ラジカルの平衡構造

(b)HOOO ラジカル(第一電子励起状態: A 状態)

構造最適化を行ったところ平衡構造は図4のようになった。基底状態の HOOO ラジカルが OH と O₂ の会合体的なラジカルであったのに対し、A 状態の中央の OO 結合長は典型的

な単結合とほぼ同じである。さらに興味深いことに A 状態の HOOO ラジカルの分子構造は閉殻種である H₂O₃ の分子構造とよく類似している。基底状態同様に SURVIBTM を用いて基準振動解析を行い、信頼性の高い分子定数を得た。MRCI による A-X 遷移の垂直遷移の遷移波長は 567.2 nm であった。CASSCF による A-X 遷移の双極子モーメントの計算値は 0.08 D とかなり小さいが高感度の分光手法を用いれば観測が可能かもしれない。現在これらの結果をもとに CRDS による観測の準備を進めている。

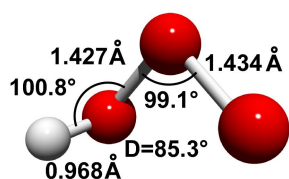


図 4 HO₃(A 状態)の分子構造

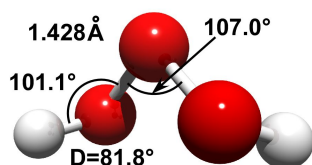


図 5 H₂O₃ の分子構造

(2)ラジカル錯体の CRDS 分光

(a)装置の改良

ラジカル錯体の観測を行うため必要な装置の改良を行った。具体的には(A)装置の高感度化、(B)ノイズの低減、(C)光源の波長分解能の向上を行った。(A)では実験条件の最適化、新規ノズルの作成によりラジカルの生成量を増やすことで従来よりも強い吸収スペクトルを観測することができた。(B)では光学系の改善等により幾分の改善はあったもののノイズを目標とする 1ppm/pass 程度まで抑えることはできなかった。ノイズの大部分は放電時にのみ生じるノイズであり、この対策が今後の研究の課題となった。(C)では DGO を導入することで波長分解能は最も良い波長域で 0.05cm⁻¹ 程度まで改善できた。しかし後述のように本研究で対象とする分子錯体など回転定数の小さい分子種のスペクトルの観測にはもう少し分解能の改善が必要であった。幸い H27 年度さらに高分解能の色素レーザーが導入されることになり研究の進展が期待される。

(b)Ar-CN 錯体

観測された CRDS スペクトルと既報の分子

定数を使って計算した CN ラジカルの電子遷移シミュレーションの比較を図 6 に示す。観測されたほとんどのラインは CN ラジカルの A²Π - X²Σ 遷移の 3-0, 8-4 及び 9-5 バンドの回転線と一致した。シミュレーションの結果から CN の回転温度は約 50K であった。回転温度については、チャンパーの内圧がやや高いこととスリットノズルを用いたことにより通常の超音速分子線に比べ高い。図 7(a)に観測したスペクトルから CN ラジカルとして帰属できないラインのみを抜き出し、スティック図として示した。これと Heaven らにより報告されている蛍光ディップスペクトルの比較を図 7(b)に示した。α バンドは蛍光ディップスペクトルと一致しているようにみえる。しかし β、γ、δ などでは類似の複雑なバンド構造が観測されておらず、現段階ではこれを明確に Ar-CN のスペクトルに帰属できていない。

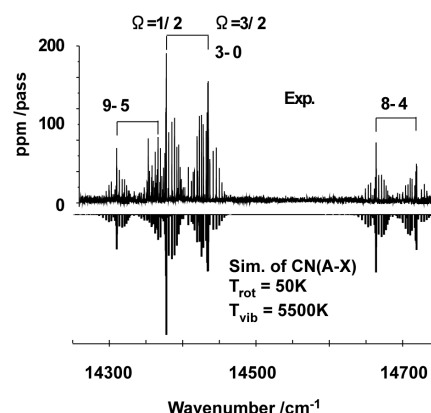


図 6 CRDS スペクトルと CN ラジカルのシミュレーション

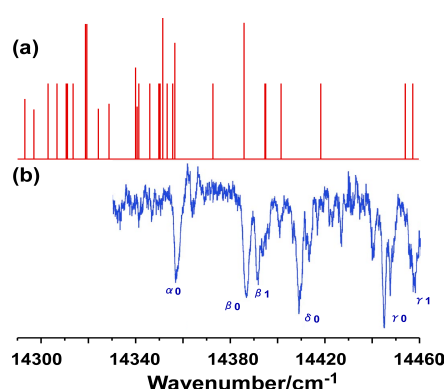


図 7 観測された未同定線(a)と Heaven らもより報告されている Ar-CN 錯体の蛍光ディップスペクトル(b)

(c)H₂O-CN 錯体

CCSD(T)による H₂O-CN 錯体の結合エネルギーは 3.6kcal/mol であり、この値は Ar-CN 錯体の約 9 倍に相当するため、水錯体であれば現状の装置で検出の可能性はある。

水錯体についても同様の探査を行った。水をサンプルガスに混ぜた場合放電のノイズに著しい減少がみられた。CN ラジカルでは説明出来ない回転構造の分解されていないブロードなバンドが観測されたが、スペクトルキャリアーの同定は出来ていない。現在導入中の高分解能のレーザーを用いることで進展があると期待している。また、水錯体は結合エネルギーが大きいためスペクトルが単体のバンドから大きくシフトしている可能性もある。高精度の理論計算により信頼性の高い遷移波長を見積もってから再度探査を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

K.Suma, Y.Sumiyoshi, and Y.Endo, “Force-field calculation and geometry of the HOOO radical”, J. Chem. Phys. **139**, 094301 (2013). 査読有

〔学会発表〕(計 0 件)

〔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