

氏 名 平 尾 強 司

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第256号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 リン原子を含む短寿命分子のマイクロ波分光

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 中村 宏樹
教 授 齋藤 修二
助 教 授 鈴木 俊法
助 教 授 加藤 立久
教 授 田中 武彦（九州大学）

1. 序論

リンは、窒素と同族の元素であるが、窒素よりもはるかに多くの多型化合物を与える。例えばリンのオキソ酸としてはリン酸(H_3PO_4)の他にも、 $HP0_2$ 、 $HP0_3$ 、 H_3PO_2 、 H_3PO_3 、 $H_4P_2O_5$ 、 $H_4P_2O_7$ など多数の化合物が知られている。ホスフィン(PH_3)が燃焼してリン酸や P_4O_{10} などを生成する反応過程についても、 PH 、 PH_2 、 PO 、 PO_2 、 $HP0$ など多数の反応中間体を経ることが知られていて、化学反応論のみならず分光学、分子構造論の分野でも注目されてきた。実際、 PH など5種類の反応中間体はその気相における存在が各種高分解能分光により確認され、分光の対象となってきた。しかしながら、ホスフィンの酸化反応過程は非常に複雑であり、反応中間体として考えられる H_3PO 、 $HP0_2$ などの気相における存在が分光的に確立されていないものも多い。

気相反応の反応中間体の存在を直接調べる方法の一つにマイクロ波分光法がある。マイクロ波分光法は、主として分子の回転遷移を対象としており、他の分光法に比べ検出感度や周波数分解能が非常に高い。通常のミリ波、サブミリ波領域における感度は検出可能最小密度として 10^7 個/ cm^3 、濃度では数10-数ppbに達している。この感度は気相反応中に生成する寿命の短い反応中間体の検出に適している。また、反応中間体は化学結合が満たされていないもの(フリーラジカル)が多い。フリーラジカルは不対電子をもつので、その電子の軌道角運動量やスピン角運動量が分子の回転角運動量や核スピン角運動量と相互作用し、回転スペクトルに微細、超微細構造を与える。それらの相互作用はスペクトルに数100-数MHz程度の分裂を与えるが、この大きさはマイクロ波分光法の通常分解能(数100kHz)で十分に分解可能である。ここで得られる相互作用定数は、電子励起状態との相互作用の程度あるいは不対電子の存在密度といった広い意味での分子構造についての知見を与えるものであり、分光学、分子構造論として意味が大きい。

本研究では、ホスフィンの酸化反応中間体と考えられていながらその気相における存在が報告されていないジヒドロフォスフォルラジカル(H_2PO)の純回転スペクトルの検出に初めて成功した。その複雑なスペクトルの解析結果より H_2PO ラジカルの分子構造を精度良く決定し、このラジカルの分子構造論的特徴を解明した。また、既知の含リンラジカル PH_2 の重水素置換体 PD_2 の純回転スペクトルを測定・解析し、同様の検討を行った。

2. H_2PO のマイクロ波分光と分子構造

H_2PO ラジカルはホスフィンの燃焼反応過程での基本的な反応中間体の一つである。 H_2PO についての実験報告は、質量分析法によるものと赤外マトリックス分光法による2例のみであり、気相分子についての分光的報告はない。一方、 H_2PO の類似分子である H_2NO は近年マイクロ波分光の対象になり、 C_{2v} 対称性を持つ平面分子であると結論された。しかも、 NH_2 の反転運動による擬平面分子である可能性も指摘されている。このような分子構造論的な興味から、 H_2PO は多くの量子化学計算の対象になってきた。特に注目すべき点は、この分子の PO 結合の長さや不対電子の電子密度などが計算のレベルにより大きく変化し、全く異なる二つの安定構造が提案されていることである。

本研究では、 H_2PO が自由空間型セル中で PH_3 と CO_2 の混合ガスの直流グロー放電により効率的に生成することを見出し、そのミリ波・サブミリ波領域での a 型回転遷移の測定・帰属

することができた。H₂POの電子状態は、平面分子(C_{2v})ならば³B₁、傘型分子(C_s)であれば²A'である。いずれの場合も、一つの回転レベルが微細相互作用により二つに分裂し、それぞれがリンの核スピンの超微細相互作用により二重項となり、この二重項のそれぞれがさらに水素の合成核スピンの相互作用により分裂する。分子が平面構造の場合回転準位の対称性により一重項または三重項に分裂し、傘型構造をとれば全ての回転準位において四重項に分裂する。今回観測されたスペクトルは回転準位の対称性にかかわらず4本に分裂していたので、H₂POは傘型分子であると結論した。

この結果は、後にC¹⁸O₂を用いてH₂P¹⁸Oのスペクトルを測定し、決定した回転定数と親分子の回転定数より得られるH₂POのr₀構造からも正しいことが示された。得られたr₀構造はr(P-O)=1.4875(4)Å、r(P-H)=1.4287(14)Å、∠HPO=115.52(10)°、∠HPH=102.56(14)°となった。与えられたPO結合の長さは、PO結合が二重結合性を帯びていることを示しており、量子化学計算が提案している一つの安定構造を支持する結果となった。

このH₂POの構造は、超微細相互作用定数の実験値の解析からも支持される。すなわちスピン密度として、リン原子のs軌道、p軌道にそれぞれ7.7, 45.4%、水素原子のs軌道に7.7%存在すると見積もることができた。その結果残りの31.5%が酸素原子上に存在することになる。得られた酸素原子のスピン密度は、不対電子が酸素原子上に局在していないことを示して、PO結合が二重結合性を帯びていることと矛盾しない。

結論として、ホスフィンの燃焼反応の基本的な反応中間体の一つであるH₂POの気相中での存在をマイクロ波分光により確証し、その分子構造を詳細に明らかにした。

3. PD₂のマイクロ波スペクトル

PD₂(^X²B₁)はりん原子を含むフリーラジカルの中で最も基本的な分子種の一つであり、NH₂と並んで非直線三原子分子でRenner効果を受けた電子状態をもつ重要な例である。またPH₂はホスフィンの酸化過程で生成する重要な反応中間体のひとつでもある。PH₂はこれまでに様々な分光法の対象とされてきたが、その重水素置換体であるPD₂は2,3の電子スペクトルの測定例があるだけで、詳細な分子定数はない。本研究では重水素化に伴う微細、超微細相互作用の変化に興味を持ち、PD₂の純回転スペクトルをミリ波およびサブミリ波領域において測定した。スペクトルを解析し分子定数を決定し、得られた値をPH₂のものと比較・検討した。特にPD₂のリン原子の核スピン-回転相互作用は、PH₂の場合と同じく、スペクトルに対して大きな影響を与えていることを明らかにした。

審査結果の要旨

本学位論文は、(1) ジヒドロフォスフォルラジカル(H_2PO)の生成と分光及び(2) PD_2 ラジカルの分子定数の決定からなっている。

(1) では、 H_2PO ラジカルが PH_3 と CO_2 の直流グロー放電で効率よく生成される最適条件を見だし、同ラジカルが気相中で存在しうる事を初めて立証した。また、高分解能のマイクロ波分光法を駆使して千数百本に及ぶ H_2PO の回転スペクトルを観測し、それを超微細相互作用まで含めた非対称コマのハミルトニアンを用いて詳細に解析し、回転定数、微細相互作用定数、超微細相互作用定数などを大変高い精度で決定している。得られた回転定数から分子構造をも計算し、気相における H_2PO が傘型構造を持つことを明らかにした。更に、 PO 結合が二重結合性を有する事を確認するとともに、不対電子のスピン密度をも見積もっている。最後に、本実験で得られた分子構造に関する知見と各種量子化学計算を比較することにより、安易な水準での量子化学計算が大変危険である事を実証している。

(2) では、 PD_2 ラジカルのマイクロ波スペクトルを測定し、 PH_2 と比較しながらその分子定数を高精度で決定している。リン核の核スピン-回転相互作用が重要である事を確認し、回転定数だけでなく、スピン-回転相互作用定数と超微細相互作用定数をも高精度で決定している。

以上、高分解能マイクロ波分光法を駆使して不安定ラジカル分子の分光定数を極めて高い精度で求めている。特に H_2PO については、 PH_3 と O_2 の反応の第一段階で生成する重要な中間体であるが、気相中での存在を初めて立証するとともに、その分光定数を詳細に決定した。これらの分光定数は世界で初めての最も精度の高い最終的な確定データと考えられ、本研究の意義は大きい。更に、本研究の一部はJ. Chem. Phys. 誌に論文として掲載されている。これらを総合的に判断して、本論文は学位授与の対象として十分な物であると判断する。

また、審査委員会に於いては、本論文の発表を行わせ、その内容及び関連する基礎的知識等について試問を行った。発表は研究の意図、手法及び結果の解析について明解になされた。また、関連分野についての理解及び基礎知識に関しても合格水準以上であると判断された。公開発表会に於ける発表も十分良いものであった。なお、本論文は日本語で書かれているが、要約が英語で書かれており、外国語についても合格水準以上の学力を有するものと判断された。