

氏名 唐 健

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第183号

学位授与の日付 平成8年3月21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 Microwave Spectroscopy of the Sulfur-Bearing
Transient Molecules and Theoretical Study on the
Renner-Teller Effect of Tetra-Atomic Molecules

論文審査委員 主査教授 北川 禎 三

教授 斎藤 修 二

助教授 鎌田 雅 夫

助教授 松本 吉 泰

助教授 山本 智（東京大学）

I. Introduction

The spectroscopic study of short-lived molecules, free radicals, and molecular ions is interesting and important for many research fields because these transient species exist extensively as interstellar molecules and intermediates in plasma and various processes of chemical reactions. Moreover, the results of the high-resolution spectroscopy for those species with unpaired electron(s) in gas phase are always challenges to the up-to-date molecular rovibronic theory.

II. Microwave spectrum of the HCCS(DCCS) radical in the vibronic excited states of the $X^2\Pi$ electronic state

The linear HCCS radical ($X^2\Pi$) is a potential interstellar molecule. For interest of molecular theory, the Renner-Teller effect exists in the bending-vibrationally excited states. In the present study, the pure rotational transitions of HCCS and its deuterated species (DCCS) in the various low-lying vibronic excited states of the two bending modes were observed in the glow discharge of the gas mixture of CS_2 and C_2H_2 (C_2D_2). The parameters of the effective vibronic Hamiltonian were determined by the analysis of the rotational transition frequencies for the various vibronic states. The effective molecular constants for the $^2\Sigma$ vibronic states of the two bending modes can not be understood by the up-to-date Renner-Teller theory for single bending mode. This indicated that some vibronic couplings between the two bending vibrations have not considered so far.

Reference: 唐 健、齋藤修二、分子構造総合討論会、1B07 (1994、東工大)

III. Theoretical study on the Renner-Teller effect of tetra-atomic molecules

The theory of Renner-Teller effect for single bending mode has been applied successfully to many triatomic radicals and has been expected to hold for even larger polyatomic molecules. In the present study, the up-to-date theory for the Renner-Teller effect of a tetra-atomic molecule was checked in a straightforward and physically clear approach, and they found that the low-lying vibronic $^2\Sigma$ states in the two different bending vibrations were linked by a cross interaction term in the vibronic Hamiltonian for a tetra-atomic molecule, which has been thought to link only the vibronic states of $\Delta(v_4+v_5)=2$ so far. A new kind of resonance was predicted to happen when a newly introduced parameter τ becomes near unity, which may be the reason why the effective molecular constants for the vibronic $^2\Sigma$ states were so different and irregular in HCCS and DCCS. Studies on the vibronic structure of the $^2\Pi$ radicals, like HCCS, are expected to verify this effect and to determine the parameter of the cross term.

Reference:唐 健、齋藤修二、分子構造総合討論会、1 D 1 7 (1995、東工大)

IV. Microwave spectrum of the C₃S molecule in the bending-vibrationally excited states

The linear C₃S molecule ($X^1\Sigma$), detected first in the dark molecular cloud in 1987, is one of the important members of the sulfur-bearing carbon-chain interstellar molecules. No spectroscopic study on the bending-vibrationally excited states of C₃S have been reported previously. In the present study, the pure rotational spectrum of C₃S in the $\nu_5=1, 2, 3$, and 4 and $\nu_4=1$ vibrational states was observed in the glow discharge of the CS₂ gas. About 400 rotational transition frequencies were least-squares fitted to determine the molecular constants including higher-order rotational-vibrational coupling. Among them, the constant q^k , the dependence of l-type doubling constant q on vibrational angular momentum, was determined experimentally for the first time. The obtained value of q^k was a thousand times greater than the theoretical estimate given by Watson's expression, but the order of magnitude of the experimental value can be understood by an analogy with a slightly-asymmetric-top molecule. Furthermore, the sign and magnitude of y_{ll} , the dependence of the rotational constant B_ν on vibrational angular momentum, which remained a bothered problem previously, was explained by a symmetric-top-like molecular model.

This work has been published in "Journal of Molecular Spectroscopy" (Vol.169,92(1995))

V. Microwave spectra of the isotopomers of the HCS⁺ and its substitution structure

The linear HCS⁺ molecule ion($X^1\Sigma$), detected first in the interstellar medium in 1981, is always referred to in models of the gas-phase chemistry of interstellar clouds. However, no experimental data on the isotopomers of HCS⁺ have been reported before. In the present study, the pure rotational spectra of DCS⁺, H¹³CS⁺, and HC³⁴S⁺ were observed, respectively, in the glow discharge of the gas mixture of H₂S(D₂S) and CO(¹³CO). The molecular constants were accurately determined and the substitution bond lengths were then derived for HCS⁺. It was shown that the relation of $r_s=(r_o+r_e)/2$ for the substitution, experimental, and equilibrium bond lengths of diatomic molecules is also hold approximately in this triatomic molecule. The observation of the isotopomers of HCS⁺ in the interstellar medium is expected by the guide of the present laboratory measurement, which is interesting for the study of the chemical fractionation effect in space.

This work has been published in "The Astrophysical Journal(Letters)" (Vol.451,L93(1995)).

VI. Microwave spectrum of the FS₂ radical in the \tilde{X}^2A' ground electronic state

The FS₂ radical, an asymmetric-top molecule with *C_s* symmetry, is an important intermediate in the fluorination reaction of sulfur-containing compounds. After the first evidence of the presence of FS₂ by mass spectrometric detection in 1991, the spectroscopic study was only limited to the laser-induced fluorescence (LIF) probing in the optical range. In the present study, the rotational transitions of FS₂ (\tilde{X}^2A'), both a-type and b-type, with fine and hyperfine structure were observed for the first time with microwave spectroscopy in the glow discharge of the SF₆ gas. About 450 transition lines were analyzed to obtain the rotational constants, the centrifugal distortion constants, the spin-rotation interaction constants with the centrifugal distortion corrections, and the hyperfine interaction constants. Especially, the parameters for the off-diagonal terms of the fine and hyperfine coupling were determined in good precision because accidental near degeneracy happened in some local states which are mixed strongly by the off-diagonal term of the spin-rotation interaction, and induced some "forbidden" transitions observed. From the hyperfine interaction constants, the spin density on the fluorine atom of FS₂ was derived to be 5.2%. From the intensity ratio of the a-type and b-type transitions, the chemical bond moments of FS₂ were estimated. Moreover, the behavior of the FS₂ radical in comparison with the ones of other fluo-sulfides in the microwave spectra may lead to a further comprehension for the chemical reactions in the SF₆-gas discharge system.

The paper is prepared to submit to "The Journal of Chemical Physics".
References: Q. Zhuo et al., J. Chem. Phys. 100, 6113(1994); J. Mol. Spectrosc. 165, 433(1994)

審査結果の要旨

本論文はSを含むいくつかの不安定分子のマイクロ波分光の実験をしてスペクトル線の帰属をすると共に、直線4原子分子のRenner-Teller効果について理論的考察をしたもので、8章で構成されている。第1章では本論文で調べる不安定分子の分光学的研究の歴史と、その成果が分子天文学に果たす役割が述べられていて、申請者が全体像をよくつかんでいることがわかる。第2章では本研究に用いる手法、特に、不安定分子を気相のグロー放電でつくる方法とマイクロ波分光でそれを検出する感度が記述されている。その実験法は特別新しいものではなく、申請者の創意にもとづくというよりは国際的に最先端の実験装置を駆使してきた所属グループの手法を十分に自分のものとして実験した、というタイプのものである。第3章から第7章までが申請者の研究成果で、第8章が総まとめである。

第3章ではHCCSとDCCSというラジカル分子のマイクロ波分光の研究が述べられている。CS₂とC₂H₂(or C₂D₂)との混合ガスをセル中に流し、そこへグロー放電してできたいくつかの分子の内、HCCSとDCCS分子に由来するスペクトル線を約300本帰属した。この分子には2種の変角振動があり、それらの振動数が比較的接近している。直線分子であるので、各変角振動が2重縮退しており、Renner-Teller効果が起こる。これまでに3原子直線分子のRenner-Teller効果については多くの報告があるが、4原子分子についてはほとんどない。本研究の新しいところは、2種の変角振動のそれぞれにRenner-Teller分裂があり、さらにその2つが相互作用してエネルギーレベルの分裂が非常に複雑になるところを振電相互作用の理論できちんと解析したところにある。これによりHCCSやDCCSの回転定数が²Σ振動状態で何故異常を示すかを説明することに成功した。その理論的取扱いが第4章で説明されている。

第5章ではCS₂のグロー放電でつくったC₃Sという直線分子のマイクロ波分光の研究が述べられている。この分子は1987年に暗黒星雲で初めて見つけられた分子で、その基底状態における純回転スペクトルはこれまでに調べられているが、本研究では2種の変角振動(v₄とv₅)のv₄=1とv₅=1、2、3、4の振動励起状態における回転線を観測し、それを含め400本のスペクトル線を帰属した点が新しい。その過程でQ型分裂定数の振動角運動量依存性を丁寧に解析した点は申請者の特徴の出た取り扱いである。第6章はHCS⁺という星間分子として重要な直線分子のマイクロ波スペクトルの観測で、DCS⁺、H¹³CS⁺、HC³⁴S⁺といった同位体のデータを実験室で初めて得た。第7章はFS₂ラジカルの実験で、その存在はレーザー誘起蛍光(LIF)の実験で確認されていたが、そのマイクロ波スペクトルの観測は本研究が最初である。約450本のスペクトル線を帰属し分子定数を決めた。このように本研究はマイクロ波分光法で短寿命分子の精密構造を決定したレベルの高い研究であり、理学博士の学位論文として十分であると結論した。

また、口述試験においては申請者が論文内容を約1時間で説明し、それに対して約1時間30分審査委員が質問をした。申請者はHCCSのRenner-Teller効果とC₃S分子の振動励起状態における回転スペクトルの特色に重点を置き説明した。いろいろな質問に対する応答から判断して、申請者は高分解能分光学の専門家といえるレベルまで、分子の回転と振動や電子との相互作用をよく理解していることがわかった。数学的な解析を詳しくやったその意義についても正しく評価していた。ここで得られた結果の分子構造的な意味について

十分考慮していない面はあったが、これは博士論文の討論には難問すぎた面もある。論文はわかりやすい英語で書かれており、英語力は十分であると判断した。また申請者は中国人留学生であるが、口述試験、論文公開発表会は共に日本語で発表した。質疑応答も非常に適切で、日本語の力とサイエンスの両面に於けるレベルの高さを印象づけた。公開論文発表会後に開催した第2回審査委員会では全員一致で合格と判断した。