硫黄を含む炭素鎖ラジカルと負イオンの 高分解能電子スペクトル

中 島 正 和

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 東京都文京区本郷 (〒113-8656)

(2003年10月4日 受理)

High-Resolution Electronic Spectroscopy of the Sulfur-Bearing Carbon-Chain and Negative Ion Species

Masakazu NAKAJIMA

Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

(Received October 4, 2003)

1. 序 論

ラジカルやイオンなどの不安定分子種は、化学反応中間体という観点から多くの化学者に興味を持たれてきた。これらの多くは不対電子を持ち、電子スピンや軌道角運動量が分子の振動や回転の角運動量と相互作用することで複雑なエネルギー準位を与えるため、分光学的な観点からも非常に興味深い。そのため現在でも多くの分子分光学者によって精力的に研究がなされ、これまで知られていなかった不安定分子のスペクトルが次々と報告されている。

新たな分子のスペクトルを観測することは、単に分光学的な興味だけにとどまらず、天文学や化学反応研究などの分光学に関連した分野への基礎データの提供という役割も担っている。新しく得られた分光データの最も直接的な応用例として、星間雲や星の周辺部に存在する分子種の同定が挙げられる。実験室で得られた分光データをもとにして、電波領域における天文学的未同定線の多くが、ラジカルや正イオンなどの不安定分子種を含む様々な分子の純回転遷移として帰属されてきた。その中には、これまでにさほど馴染みのない HC_nN 等の炭素原子が鎖状に並んだ分子が多く含まれており、その星間雲中での生成過程は天文化学者により活発に議論されている。さらに現在ではこれらの純回転遷移を測定することで、幾つかの星間雲の化学的・物理的な性質も調査されている。

一方、可視領域においても星間雲中の物質による吸収が数多く観測されている。これらは比較的広いバンド幅を持

つ吸収が多いことから、Diffuse Interstellar Bands (DIBs)¹⁾として知られている。DIBsの起源については炭素鎖分子や多環芳香族炭化水素などの分子説、固体粒子説など幾つかの候補が挙げられているが、その吸収のほとんどがどのような物質(分子)に起因しているものかは未だに明らかになっていない。また、宇宙空間には大量の正イオンが存在しているため、宇宙全体が中性であると考えれば、多くの負電荷が宇宙空間に存在しているはずである。そのほとんどは電子として存在していると推測されるが、一部は負イオン分子として存在していることが考えられる。しかし、負イオン分子の実験室での分光の研究例が中性や正イオン種と比較して非常に少ないこともあり、これまで宇宙空間で負イオン分子種は確認されていない。このような背景のもと、1998年に負イオン分子 C_7^- の振電遷移が DIBs の一部をよく再現しているという報告がなされ²⁾、DIBs の候補として負イオン分子の電子遷移が一躍注目された。その後の詳細な観測により DIBs と C_7^- の電子スペクトルは一致していないことが明らかになっているが³⁾、実験室の分光によって天文学にも大きなインパクトを与える可能性のある負イオン分子は非常に魅力的な研究対象である。

硫黄は宇宙空間で最も存在量の多い重元素のひとつであり、この硫黄を含む炭素鎖ラジカルやイオンの電子遷移は、DIBs との比較という観点から興味を持たれている。本稿では、幾つかの基本的な含硫黄炭素鎖ラジカル (CCS , HC_4S , HC_6S) と負イオン分子 (SCCS^-) の高分解

能電子スペクトルを紹介する。回転線まで分解してスペクトルを測定することで、回転定数、電子状態の多重度や対称性など分子に対する重要な情報を実験的に得ることができた。

実験室で新しく検出される不安定分子種の数には、新たな実験手法の開発とともに増加してきた。そのような手法の1つの例として、パルス放電ノズル⁴⁾を用いて超音速ジェット中に不安定分子種を生成する手法が挙げられる。この手法とフーリエ変換型マイクロ波分光器を組み合わせることで、Harvard大学のMcCarthyとThaddeusを中心としたグループは、100種類近くの新たな炭素鎖分子の純回転スペクトルを観測している⁵⁾。また、パルス放電ノズルで生成した含イオン超音速ジェットを、飛行時間型質量スペクトルの測定に利用している研究グループもある。本稿では、このパルス放電ノズルとレーザー誘起蛍光(LIF)法を組み合わせることで、炭素鎖ラジカルや負イオンの電子遷移を観測している。

現在では計算が専門でない分光研究者でも、市販のプログラムを用いて高精度の分子軌道計算を行うことが可能である。本稿では、観測された電子スペクトルに対する分子種の帰属や振動構造の帰属などで、分子軌道計算が大変有用であること紹介する。それ以外にも、新規なスペクトルを探索する場合の遷移波数の見積りや、解析で得られた分子定数の考察等、分子分光研究において分子軌道計算は欠かせない要素の1つとなっている。

2. 実験手法

不安定分子種の生成手法としては、安定分子の放電もしくは光解離が広く用いられている。光解離では比較的クリーンに目的の不安定分子を生成することができるが、適当な親分子を見出すことが困難なことが多いため、生成することのできる不安定分子種に限られてしまう。そのため比較的小さな不安定分子種を生成する場合には放電を用いることが多い。一方、放電を用いる場合には、中性の不安定分子種だけではなくイオン種も生成できるという利点がある反面、プラズマ中に様々な分子種が混在してしまうという難点がある。特に炭素を含む親分子の放電プラズマ中では、 C_2 やCNなどの2原子分子の共鳴線が可視領域全体にわたり非常に強く現れ、新規なスペクトルの発見を困難にする。この問題を解決するためには、超音速ジェット法を用いて放電生成物の内部エネルギーを減少させることが有用である。分子を冷却することでスペクトルを単純化できるため、非常に強く観測される既知の分子種のスペクトルと新規なスペクトルの重なりを最小限に抑えることができる。また、ジェット中の分子のほとんどは最低振電状態にあり、占有数が多い振電準位に分配されていないため、観測されるスペクトルのピーク強度が増し、新たな電子遷移の探索に有利となる。さらにジェット中では分子の

内部自由度だけではなく並進も冷却されており、分子はほぼ同一方向・同一速度で運動しているため、スペクトルのドップラー幅を大幅に抑えることができる。本稿で紹介している研究では、放電とパルス超音速ジェット法を組み合わせるためにパルス放電ノズル⁴⁾を用いている。この方法ではパルスジェットに同期したパルス電圧を電極に印加し、ジェット中に含まれる親分子を放電することで不安定分子種を生成している。分子同士の衝突が頻繁に起こっているパルスノズル直下で放電をすることで、放電生成物の内部エネルギーは効率的に緩和される。実際に本手法で生成した不安定分子種の回転温度は、ノズルから4 cm下流で約10 K程度であった。

一方、超音速ジェット中では長い吸収光路長を得ることが困難なため、既存の吸収分光法を適用することは難しい。また、放電プラズマ中に少量しか生成しないラジカル種を検出するためには非常に高感度の検出手法が必要となる。そこでスペクトルの測定には、ジェットに同期させたパルス色素レーザーを光源としたLIF法⁴⁾を用いている。LIF法は直接吸収法とは異なり、ゼロバックグラウンドでスペクトルが測定できる非常に感度の高い検出手法として知られている。また、超音速ジェット中では、分子同士の衝突がほとんど起こらないため、分子間の衝突による脱励起で生じる蛍光量子収率の減少が抑えられ、検出感度が向上するという利点もある。

3. 実験結果と考察

3.1 CCSラジカル

アセチレンと二硫化炭素の混合気体の放電プラズマ中でCCSラジカルの $\tilde{A}^3\Pi_g-\tilde{X}^3\Sigma^-$ 遷移の振動構造を観測した⁶⁾。実験では10800~16600 cm^{-1} (925~600 nm)の全領域をレーザー掃引して、40を越える振電バンドを確認することができた。すべてのバンドに対して回転線まで分解した励起スペクトルを測定することで遷移タイプを決定し、励起電子状態の振動構造を帰属した。いくつかの振動準位が重なっているためコンビネーション・ディファレンス法のみによる回転線の帰属が困難なバンドに対しては、新たに開発したマイクロ波-可視2重共鳴分光法⁷⁾を用い、回転量子数を選択した励起スペクトルを測定することで帰属を進めた。この手法は従来のように分子の占有数を操作するのではなく、分子集団のコヒーレンスを壊すことにより2重共鳴信号を得ているため、原理的には信号を100%減少させることが可能である。

CCSの電子励起状態は軌道角運動量 $A=1$ で縮重しており、変角振動が励起されると軌道角運動量と振動角運動量との相互作用(Renner-Teller相互作用)により、状態はいくつかの副準位に分裂する。この相互作用の大きさを表す無次元の定数 ϵ はRennerパラメータと呼ばれる。また、CCSラジカルは3重項の分子であるため、この副準

表1 CCS ラジカル $\tilde{A}^3\Pi_i$ 状態の分子定数

	実験値	計算値 ^{a)}
T_0^b (cm ⁻¹)	9226.92(1)	9228
ω_1^c (cm ⁻¹)	1840.13(1)	1848
ω_2^d (cm ⁻¹)	—	803
ω_3^e (cm ⁻¹)	399.00(3)	400
ϵ^f	-0.23467(7)	-0.187

^{a)}MRSDCI/cc-pVTZ レベルの計算結果. ^{b)}オリジンバンド位置.

^{c)}C-C 伸縮振動数. ^{d)}C-S 伸縮振動数. ^{e)}変角振動数.

^{f)}Renner パラメータ.

位はスピン—軌道相互作用によりさらに分裂して複雑な振電構造を与える. Renner-Teller 相互作用による分裂は変角振動量子数が増えるほど複雑になるため, 変角振動が 1 量子だけ励起している準位への遷移を観測することができれば, もっとも明確に変角振動に関する知見を得ることができる. ジェット中ではほぼすべての分子が基底電子状態のゼロ振動準位にあるため, このような振電準位を観測するには, 変角振動量子数の変化 $\Delta v_{bend} = +1$ の振電遷移を観測しなければならない. $\Delta v_{bend} = \pm 1$ の振電遷移は Born-Oppenheimer 近似の条件下では禁制であるが, 振電相互作用によって遷移強度を持つ. しかしその強度は非常に弱く, 実際には観測できないことが多い. 本研究では尖頭出力の大きいパルスレーザーを用いているため, $\Delta v_{bend} = +1$ の弱い遷移も観測されており, 励起電子状態の変角振動に対する情報を明確に得ることができた. 実験から決定された電子励起状態の分子定数は表 1 にまとめられている.

近年の計算機の飛躍的な発展に伴い, 電子励起状態に対しても実験値と比較できるだけの分子軌道計算結果を得ることができるようになってきている. そこで CCS の $\tilde{A}$ 状態の振動数を計算し, 実験から決定した値と比較することで振動の帰属を確認することにした. 計算には比較的小さな分子の高精度計算を目的として開発されたプログラム MOLPRO⁸⁾を使用した. 実際には, $\tilde{A}$ 状態における最適化構造から結合長や結合角をわずかに変化させ, 数値微分を行うことで調和ポテンシャルの係数を計算した. また, 変角振動に対しては調和振動数と Renner パラメータを算出するために, 面内変角 A' と面外変角 A'' のポテンシャル係数を別々に計算した. これらの係数を用いて算出した振動数と Renner パラメータも表 1 にまとめている. Renner パラメータの大きさだけは 2 割ほど小さく見積もられているが, オリジンバンドの遷移波数と調和振動数は実験値を非常によく再現しており, スペクトルの振動解析が妥当であることが確認できた.

3.2 HC₄S および HC₆S ラジカル

CCS の生成と同じ試料気体を放電することで, 可視領域に 2 つの新たなバンド系列を観測した^{9,10)}. 高分解能

図1 HC_{2n}S 系列のオリジンバンド波長のプロット.

(~ 0.02 cm⁻¹) でのレーザー掃引を行うことで回転線まで分解したスペクトルを測定することができた. 回転線の帰属から, 観測された電子遷移はどちらも $\Omega = 3/2$ の平行遷移であることが明らかになった. どちらのバンド系列もアセチレンのみの放電では観測されず, C₂D₂/CS₂ の放電では同位体シフトが見られることから, この分子種は硫黄と水素原子の両方を含むことが確認された. 構成元素と基底電子状態の回転定数から, 2 つの遷移はそれぞれ HC₄S と HC₆S のものであると結論した. HC_{2n}S ラジカルは基底状態で $^2\Pi_i$ の電子状態を持つと予測されるため, 超音速ジェット中で $\Omega = 3/2$ スピン状態のみが観測されたことと矛盾しない. また, 分子軌道計算からこれらの分子の $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移エネルギーを見積もると, 観測された電子遷移エネルギーとよく一致しており, どちらの遷移も $\tilde{A}^2\Pi_i - \tilde{X}^2\Pi_i$ であると帰属できた.

今回観測された HC_{2n}S ラジカル系列の $\tilde{A}^2\Pi_i - \tilde{X}^2\Pi_i$ 遷移は $(n+2)\pi \leftarrow (n+1)\pi$ である. 炭素鎖分子の π 電子を, 長さ L の 1 次元井戸型ポテンシャル中の粒子であると近似すると, HC_{2n}S の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移のエネルギーは $(2n+3)h^2/(8mL^2)$ で表わすことができる. ポテンシャルの長さ L は π 軌道の大きさで, 炭素数 $2n$ と比例していると考えると, 電子遷移の波長と炭素数の間には比例関係が成り立つことになる. そこで, すでに知られている HCCS および, 今回観測された HC₄S と HC₆S の $\tilde{A} - \tilde{X}$ 遷移オリジンバンドの波長を, 炭素数に対してプロットしたものが図 1 である. この図から 3 つの波長がほぼ直線に乗っていることが分かる. これまでに純粋な炭素鎖, もしくは末端が N か CH で置換された炭素鎖系列について同様のプロットが報告され, 上記の近似が成り立っていることが知られていたが¹¹⁾, 第 3 周期の元素を含む炭素鎖の π 電子に対してもよい近似であることがわかった.

3.3 負イオン分子, SCCS⁻

CS₂ 放電プラズマ中, 18400~19800 cm⁻¹ の領域に新たな分子種の LIF 励起スペクトルを観測した¹²⁾. 実際に

図2 SCCS^- の $\tilde{A}^2\Pi_g-\tilde{X}^2\Pi_u$ 遷移の低分解能励起スペクトル. (a) LIF スペクトル. (b) 蛍光ディップスペクトル. 図中の矢印は 19821 cm^{-1} バンドを示している.

図3 SCCS^- の $\tilde{A}^2\Pi_g(\Omega=3/2)-\tilde{X}^2\Pi_u(\Omega=3/2)$ 遷移オリジンバンドの高分解能 LIF 励起スペクトル. (a) 実験から得られたスペクトル. (b) 均一幅: 0.012 cm^{-1} (FWHM), 不均一幅: 0.010 cm^{-1} (FWHM), 回転温度: 10 K で得られたシミュレーション.

測定されたスペクトルを図2(a)に示す. 観測された振電バンドに対して高分解能スペクトルを測定した結果, すべてのバンドが同じ遷移タイプであることが明らかになった. 例としてオリジンバンドの高分解能スペクトルを図3(a)に示す. バンドは弱い Q 枝を持ち, P および R 枝の回転量子数はそれぞれ2.5と1.5から始まっている. このことから観測された電子遷移は直線分子の $2\Pi_{3/2}-2\Pi_{3/2}$ 遷移であると帰属した. 図3(b)には $2\Pi_{3/2}-2\Pi_{3/2}$ 遷移のシミュレーション結果を示した. P , Q , R 枝の強度が実験とシミュレーションで非常に良く一致していることから, 電子遷移の帰属を確認することができる. 回転解析の結果, オリジンバンドの遷移波数, 励起状態および基底状態の実効回転定数をそれぞれ

$$\begin{aligned} T_0 &= 18422.7559(9)\text{ cm}^{-1}, \\ B'_{\text{eff}} &= 0.047592(3)\text{ cm}^{-1}, \\ B''_{\text{eff}} &= 0.05045(1)\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

と決定した. 炭素と硫黄原子はどちらも偶数個の電子を持

図4 ^{13}C 置換した SCCS^- オリジンバンドの低分解能スペクトル. (a) $^{12}\text{CS}_2$, (b) $^{13}\text{CS}_2$, (c) $^{12}\text{CS}_2 : ^{13}\text{CS}_2 = 1 : 1$ の各試料を放電して得られたスペクトル.

つが, 観測された分子は奇数個の電子を持つ2重項状態分子である. このことは, この分子がイオン種であることを意味している.

このイオン分子の化学組成を調べるため, 幾つかの試料気体を用いてスペクトルを測定した. C_2H_2 のみの放電ではスペクトルが観測されないことから, 観測されているイオン分子は硫黄原子を含むことがわかった. さらに $^{13}\text{CS}_2$ を含む試料気体の放電で得られたオリジンバンドのスペクトルを図4に示す. 図4(a)は $^{12}\text{CS}_2$ のみの放電, (b)は $^{13}\text{CS}_2$ のみ, (c)は $^{12}\text{CS}_2$ と $^{13}\text{CS}_2$ の1:1混合気体の放電で得られたスペクトルである. 図中の強いピークはオリジンバンドの R 枝の head である. 図4(c)には(a)と(b)で観測されるバンドのちょうど中間の位置に, 2倍の強度を持ったバンドが1つだけ現れている. 高分解能でのレーザー掃引で回転線を分解したスペクトルの測定からも, このバンドは1つの $2\Pi_{3/2}-2\Pi_{3/2}$ 遷移から成っていることが確認された. このことは, 観測されたイオン分子が2つの等価な炭素原子を持っていることを意味している. 回転定数の大きさや等価な2つの炭素原子を持つことから, このイオン分子は直線 $\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}$ の骨格を持っていると考えられる. 一方, ^{34}S 同位体の自然存在量は4.3%であり, 分子が SCCS 骨格を持つ場合には $^{34}\text{SCC}^{32}\text{S}$ が1割程度含まれるはずである. 図4では各々の R 枝 head よりも約 1 cm^{-1} 高エネルギー側に, $1/10$ 程度の強度を持つピークも観測されており, これらは $^{34}\text{SCC}^{32}\text{S}$ の R 枝 head であると推測できる.

2Π 電子状態は, $\Omega=1/2$ スピン準位が $\Omega=3/2$ 準位よりも安定な $2\Pi_r$ (regular) 状態と, $\Omega=3/2$ 準位のほうが安定な $2\Pi_i$ (inverted) 状態に分類される. 縮重している π 軌道に電子が1つだけ詰まった電子配置では $2\Pi_r$ 状態となり, 3つの電子が詰まっている場合には $2\Pi_i$ となる. 超音速ジェット中で観測された励起スペクトルには $\Omega=3/2$ のスピン状態のみが観測されていることから, イオンの基底

電子状態は $^2\Pi_i$ であると考えられる。中性 SCCS の基底電子配置は $\cdots(2\pi_g)^4(3\pi_u)^2$ であるので、1 価の正イオン SCCS $^+$ では $\cdots(2\pi_g)^4(3\pi_u)^1$ で $^2\Pi_r$ の基底電子配置となるが、1 価の負イオン SCCS $^-$ ならば $\cdots(2\pi_g)^4(3\pi_u)^3$ で $^2\Pi_i$ の基底電子配置を持ち、実験結果と矛盾しない。このことから観測されたイオン分子を、負電荷を持つ SCCS $^-$ ではないかと考えた。そこで、CS $_2$ 放電ジェット中に C $_2$ S $_2^-$ が生成していることを確かめるために、パルス放電ノズルをイオン源として、負イオン質量スペクトルを測定した。スペクトルには非常に強い (CS $_2$) $_n^-$ のピークの他に、 $m/z = 88$ に弱いイオンピークが観測され、実際のこの系で C $_2$ S $_2^-$ が生成していることが明らかになった。

分子種の帰属を確認するために、MOLPRO を用いた高精度の分子軌道計算と実験結果とを比較した。aug-cc-pVTZ 基底を用い、内核電子の相関まで考慮した RCCSD (T) 計算で SCCS $^-$ の $\tilde{X}^2\Pi_u$ と $\tilde{A}^2\Pi_g$ 状態の構造最適化をすると、実験から得られた基底および励起電子状態の回転定数を 1 % 程度の違いで再現した。これは ^{13}C 同位体種の回転定数に対しても同様であった。さらに電子状態間のエネルギー差は 18800 cm $^{-1}$ と見積もられ、これも実験値とよく一致している。そのため観測された電子遷移は SCCS $^-$ の $\tilde{A}^2\Pi_g$ と $\tilde{X}^2\Pi_u$ であると考えられる。

SCCS $^-$ は 19821 cm $^{-1}$ よりも高エネルギー側で蛍光量子収率が急激に減少するため、LIF 励起スペクトルを測定することができない。そこでオリジンバンドからの蛍光をモニターしながら蛍光ディップ分光を行い、より高エネルギーに位置する準位への励起スペクトルを測定した。得られた蛍光ディップスペクトルを図 2(b) に示した。振動解析の結果、ジェット中で測定された励起スペクトルに現れている振動構造は、主に 2077 と 437 cm $^{-1}$ の振動のプロゲレッションから成っていることがわかった。また、オリジンバンドを励起した分散蛍光スペクトルを測定すると、基底電子状態に対しては 1972 と 503 cm $^{-1}$ の振動が観測された。これらの振動は励起状態の 2077 と 437 cm $^{-1}$ の振動にそれぞれ対応していると考えられる。電子遷移が直線構造間の遷移であり、変角振動量子数の変化する遷移では Franck-Condon 因子が小さいことが予測されるため、これらの振動は伸縮振動であると考えられる。また、励起スペクトル中に観測されている振電遷移のタイプはすべて $^2\Pi_{3/2} \rightarrow ^2\Pi_{3/2}$ であり、これらの振動が全対称振動であることがわかる。以上のことから観測されている振動はそれぞれ ν_1 (C-C 伸縮) および ν_2 (C-S 全対称伸縮) 振動であると考えた。Ar マトリックス中での振動遷移の観測から、中性 SCCS の基底電子状態における 2 つの σ_g^+ 振動数は 1904 および 546 cm $^{-1}$ と決定されており、SCCS $^-$ の振動数とはほぼ一致している。また、MRCI 計算から SCCS $^-$ の ν_1 および ν_2 の調和振動数を見積もると、 $\tilde{A}$ 状態で 2140 と 445 cm $^{-1}$ 、 $\tilde{X}$ 状態では 2037 と 507 cm $^{-1}$ となり、実験値

を非常によく再現している。分子軌道計算の結果が電子遷移エネルギーと回転定数だけではなく、基底および励起電子状態の振動数まで非常に良く再現していることから、最終的に今回観測された遷移を SCCS $^-$ の $\tilde{A}^2\Pi_g \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_u$ であると同定した。

前述したように SCCS $^-$ の $\tilde{A}$ 状態には何らかの無輻射過程が存在しており、18423 cm $^{-1}$ のオリジンバンドから 19821 cm $^{-1}$ に位置するバンドまでは蛍光寿命がほぼ一定 (~ 30 ns) であるのに対し、19821 cm $^{-1}$ を境に蛍光量子収率が急激に減少する。内部変換による脱励起であれば、多くの分子で見られるように蛍光量子収率は穏やかに減少していくはずである。しかし SCCS $^-$ の場合には励起状態寿命が急激に減少しており、19821 cm $^{-1}$ 付近で何らかの無輻射過程へのチャンネルが開くと考えられる。MOLPRO を用いた RCCSD (T) 計算によれば、中性 SCCS の基底電子状態は負イオン分子の基底電子状態よりも 18980 cm $^{-1}$ 高エネルギーに位置している。この値は SCCS $^-$ の蛍光量子収率が急速に減少するエネルギーと良く一致しており、観測された無輻射過程は電子脱離ではないかと考えている。

4. ま と め

DIBs が観測される分子雲の温度は高くても 100 K 程度であり、超音速ジェット中のスペクトルは DIBs と直接比較することができる。そこで、これまで紹介してきた不安定分子種のスペクトルを、報告されている DIBs¹³⁾ と比較してみた。周波数だけを比較すると両者がほぼ一致しているバンドもみられるが、観測した振電構造やバンド幅は再現しておらず、これらの不安定分子種は DIBs のキャリアではないと結論した。本稿で紹介した含硫黄炭素鎖分子の他にも、多くの中性炭素鎖分子が DIBs と比較されているが、両者が一致しているという報告は無い。そのため、中性炭素鎖分子の電子スペクトルが DIBs の起源である可能性は低いと考えざるを得ない。一方、負イオン分子の電子スペクトルは、中性分子と比較して報告例が非常に少なく、DIBs と比較するだけの十分なデータがあるとは言い難い。今後、数多くの負イオン分子の電子スペクトル測定がなされることで、DIBs の正体を解明するための手がかりが得られるかもしれない。

今回、負イオンを含む幾つかの新たな不安定分子のスペクトルが測定されたことで、LIF 法とパルス放電ノズルを組み合わせる手法が、未知の電子スペクトルを探索する場合に非常に有用であることが確認できた。また、尖頭出力の非常に高いパルスレーザー光を用いることができるため、遷移強度の弱い遷移の観測にも適している。本手法を用いた徹底的なスペクトル探索が成されれば、新たな不安定分子種の電子遷移が数多く観測されるであろう。

本稿で紹介したように、分子軌道計算は新しい分子の同

定や振動構造の帰属に対して非常に有用な手段である。実験から得ることのできる分子に対する情報は限られているが、分子軌道計算の結果と比較することで、分子の幾何構造や電子構造に関する詳細な議論が可能になる。*ab initio* 計算は専門家だけではなく、実験分光学者にとっても今後益々重要な役割を担うことは間違いなく、両者の相補的な発展が期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究は、筆者が東京大学大学院総合文化研究科に在籍中、遠藤泰樹教授の指導の下で行ったものである。遠藤研究室の住吉吉英助手、米田優宇氏にも寄与をして頂いた。また、負イオン質量スペクトルの測定は東京大学大学院総合文化研究科の永田敬教授にお願いした。この場をお借りして、以上の方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) G. H. Herbig: *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **33**, 19 (1995).
- 2) M. Tulej, D. A. Kirkwood, M. Pachkov, and J. P. Maier: *Astrophys. J.* **506**, L69 (1998).
- 3) B. J. McCall, J. Thorburn, L. M. Hobbs, T. Oka, and D. G. York: *Astrophys. J.* **559**, L49 (2001).
- 4) 住吉吉英, 遠藤泰樹: *分光研究* **51**, 51 (2002).
- 5) 2000年までの結果は M. C. McCarthy and P. Thaddeus:

Chem. Soc. Rev. **30**, 177 (2001). にまとめられている。

- 6) M. Nakajima, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo: *J. Chem. Phys.* **117**, 9327 (2002).
- 7) M. Nakajima, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo: *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 165 (2002).
- 8) MOLPRO is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles.
- 9) M. Nakajima, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo: *Chem. Phys. Lett.* **351**, 359 (2002).
- 10) M. Nakajima, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo: *Chem. Phys. Lett.* **355**, 116 (2002).
- 11) J. P. Maier: *Chem. Soc. Rev.* **26**, 221 (1997).
- 12) M. Nakajima, Y. Yoneda, Y. Sumiyoshi, T. Nagata, and Y. Endo: *J. Chem. Phys.* **119**, 7805 (2003).
- 13) P. Jenniskens and F.-X. Desert: *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **106**, 39 (1994). 最新版 <http://leonid.arc.nasa.gov/DIBCatalog.html> で公開されている。

PROFILE

中島正和

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 助手 博士 (学術)

〔略歴〕2002年東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻博士課程修了, 同年4月東京大学学術研究支援員, 2003年京都大学研究機関研究員, 同年4月日本学術振興会特別研究員 (京都大学) を経て, 同年7月より現職。

〔専門〕分子分光學, 化学反応速度論