

氏名	藤森 隆彰		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博乙第4395号		
学位授与の日付	平成25年 3月25日		
学位授与の要件	博士の学位論文提出者 (学位規則第5条第2項該当)		
学位論文の題目	星間化学・大気化学で重要なイオン・ラジカル種の振動・回転スペクトル研究		
論文審査委員	教授 川口建太郎	教授 金田 隆	准教授 唐 健

学位論文内容の要旨

本論文では、星間化学関連で H_2F^+ の振動回転スペクトル、純回転スペクトルの測定と解析、星間空間での存在についての検討を行った。純回転スペクトル線5本をカナダの Waterloo 大学の BWO (Back-wave Oscillator) サブミリ波分光器により初めて検出できた。また TuFIR 光源を利用して $1_{11}-0_{00}$ 遷移 (1305306.503 MHz) を含む7本の THz 領域のスペクトル線の検出に成功した。これら測定は Herschel 宇宙望遠鏡での H_2F^+ 探査にとって貴重なデータとなった。フーリエ変換型赤外分光器による ν_1, ν_2, ν_3 3つの基準振動全ての振動回転スペクトルを測定することにより、基底状態を含めて4つの状態の分子定数を得ることができ、これにより平衡状態における分子構造を決定することができた。その際振動回転定数 α_e の高次の項 γ を無視すると、平衡状態の回転定数から求めた慣性欠損が $-0.01 \text{ amu}\text{\AA}^2$ と大きくなったので、水の γ 定数を参考にして $\gamma_2^a=0.9 \text{ cm}^{-1}$ と仮定したところ慣性欠損は -0.00068 と小さくすることができ、平衡位置での核間距離 $r_e(\text{H}-\text{F})=0.9608(6) \text{ \AA}$ と角 $\angle_e(\text{H}-\text{F}-\text{H})=112.2(2)^\circ$ を決定することができた。

星間空間での H_2F^+ が検出可能な量存在しているところは比較的密度の低い雲と考えられる。そこでの消滅機構は電子との再結合反応が主なので、時間分解フーリエ変換型分光システムを用いて、 H_3^+ と H_2F^+ の解離性再結合反応の速度定数の測定を行った。波数分解能は 0.04 cm^{-1} で $3 \mu\text{s}$ ごとに $180 \mu\text{s}$ の間、吸収スペクトル線強度の時間変化を測定した。その解析により H_2F^+ と電子との再結合反応定数 $k_e=5.81(49)\times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ が得られた。それは初めて実験的に求められた値で、Neufeld and Wolfire がモデル計算から得た $4.19\times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ より一桁速い定数となった。

野辺山宇宙電波観測所45m鏡により C_8H^- の純回転遷移5本を晩期型星 IRC+10216 周辺部で観測した。このイオンは宇宙で見つかった3番目の負イオンとなった。解析により回転励起温度 $T_{\text{rot}}(\text{C}_8\text{H}^-)=17\pm 2 \text{ K}$ 、カラム密度 $N(\text{C}_8\text{H}^-)=2.6\pm 0.4\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を得た。負イオンとその親分子の存在量比は $[\text{C}_4\text{H}^-]/[\text{C}_4\text{H}]=0.00024$, $[\text{C}_6\text{H}^-]/[\text{C}_6\text{H}]=0.086$, $[\text{C}_8\text{H}^-]/[\text{C}_8\text{H}]=0.37$ と大きな分子イオンほど相対存在量が増加していることがわかった。分子の大きさとともに電子付着の確率が高くなるので、これら負イオンが主に分子への電子付着により生成していることを示唆している。

大気化学で重要な NO_3 ラジカルの ν_4 振動回転スペクトルを気相で初めて測定することができた。測定した ν_4 バンドのスペクトル線をこれまでの研究で報告されているバンドと一緒に解析し、基底状態における $\Delta K=3$ combination differences を得ることができ、基底状態の回転定数 C_0 を初めて決定できた。 D_{3h} 対称性では $\zeta_3 = -\zeta_4$ が成立するので、 ν_4 バンドの解析から得られた ζ_4 と、3つの調和振動数として、 $\nu_2=762, \nu_3=1127, \nu_4=365 \text{ cm}^{-1}$ を用いた慣性欠損 (平面分子では零になるはずだが振動の効果で零と異なる値をもつ) の計算値と実測値を比べると、基底状態、 $\nu_4, \nu_1+\nu_4, 3\nu_4$ ではよい一致を示した。

論文審査結果の要旨

本論文は、7つの章より構成され、緒言[1章]のあと、2章ではプロトン付加イオン H_2F^+ の振動回転スペクトル、純回転スペクトルの測定と解析、星間空間での存在についての検討を行った。純回転スペクトル線5本をカナダWaterloo大学のBWO (Back-wave Oscillator) サブミリ波分光器により初めて検出できた。またTuFIR (Tunable far-infrared radiation source) 光源を利用して $1_{11} - 0_{00}$ 遷移 (1305306.503 MHz) を含む7本のTHz領域のスペクトル線の検出に成功した。これら測定はHerschel宇宙望遠鏡での H_2F^+ 探査にとって貴重なデータとなった。フーリエ変換型赤外分光器による ν_1, ν_2, ν_3 3つの基準振動全ての振動回転スペクトルを測定することにより、基底状態を含めて4つの振動状態の分子定数を得ることができ、これにより平衡状態における分子構造を決定することができた。その際振動回転定数 α_e の高次の項 γ を無視すると、平衡状態の回転定数から求めた慣性欠損が $-0.01 \text{ amu}\text{\AA}^2$ と大きくなったので、水の γ 定数を参考にして $\gamma_2^a=0.9 \text{ cm}^{-1}$ と仮定したところ慣性欠損は -0.00068 と小さくすることができ、平衡位置での核間距離 $r_e(\text{H-F}) = 0.9608(6) \text{ \AA}$ と角 $\angle_e(\text{H-F-H}) = 112.2(2)^\circ$ を決定することができた。3章では時間分解フーリエ変換型分光システムを用いて、 H_3^+ と H_2F^+ の解離性再結合反応の速度定数を決定した。4章では野辺山宇宙電波観測所4.5 m鏡により C_8H^- の純回転遷移5本を晩期型星IRC+10216周辺部で検出した。 C_8H^- イオンは宇宙で見つかった3番目の負イオンとなった。解析により回転励起温度 $T_{\text{rot}}(\text{C}_8\text{H}^-) = 17 \pm 2 \text{ K}$ 、カラム密度 $N(\text{C}_8\text{H}^-) = 2.6 \pm 0.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を得た。負イオンとその親分子の存在量比は $[\text{C}_4\text{H}^-]/[\text{C}_4\text{H}] = 0.00024$, $[\text{C}_6\text{H}^-]/[\text{C}_6\text{H}] = 0.086$, $[\text{C}_8\text{H}^-]/[\text{C}_8\text{H}] = 0.37$ と大きな分子イオンほど相対存在量が増加していることがわかった。5章では大気化学で重要な NO_3 ラジカルの ν_4 振動回転スペクトルを気相で初めての測定したことを報告している。その解析では測定した $\text{NO}_3 \nu_4$ バンドのスペクトル線をこれまでの研究で報告されているバンドと一緒に解析し、基底状態における $\Delta K=3$ combination differencesを得ることができ、基底状態の回転定数 C_0 を初めて決定できたことは特記すべきことである。6章はまとめて7章は付録で H_2F^+ と NO_3 の遷移周波数をリストしている。

以上の研究成果は、イオン種、フリーラジカル種について実験的に新しい知見を与えたので、博士(理学)の学位を授与するに値するものと判断する。