

理学博士廣田榮治君の「フリーラジカル分子の精密構造と動的挙動」

に対する授賞審査要旨

フリーラジカルは、化学の根本法則である共有電子対理論の枠外にある不対電子を有する原子集団であつて、またその故に化学的に活性で寿命も短く、多くの化学反応の中間体として重要である。フリーラジカル分子の構造を精密に決定することは、化学における構造論と反応論の接点として、化学反応機構の精密解析の面からも、分子構造論や原子価理論の新しい展開をはかる面からも、多年渴望されて来た。しかし、化学的に安定な通常の分子の精密な分子構造を明らかにする方法として知られて来たマイクロ波分光法や赤外分光法を、寿命の短いラジカルの研究に適用することには多くの困難があつた。

廣田榮治君は、一九六七年に SO ラジカル、すぐ続いて ClO , NS , BrO , NCO , SF 等のラジカルにつき、世界に魁けてマイクロ波スペクトルの測定に成功、それらの精密な構造を決定すると共に、これらラジカルの不対電子を中心とする特異な性質の詳細を明らかにした。廣田君のこの成功の基は、(I) 当時はまったく手探りの有様であつたフリーラジカルの生成を、適当な前駆体の選択と放電励起によって効率よく達成したこと、(II) 当時短寿命分子の検出には不十分であつたマイクロ波分光法の感度を、短波長領域への拡張、計算機を用いた有効な変調法の開発等によって格段に改善したこと、更には(III) ラジカル分子のスペクトルの理論的解析法を確立したことである。

マイクロ波分光法につづいて、これとしばしば相補的な赤外分光法の重要性についてもいち早く注目し、世界に魁けて赤外半導体レーザーを光源とした新しい分光法を開発、これをマイクロ波分光と並ぶ有力なフリーラジカル研究法に育て上げた。更に、以上の高分解能分光に時間軸を導入することにより、周波数や波数軸における高分解能を保ちながら、動的な測定を行うことを可能とした。これらの方法を駆使して検出、構造決定を行ったラジカル種は一〇〇を越えている。中でもメチル CH_3 、ユニル $\text{CH}_2\text{CH}^\bullet$ 、ヒノキシ $\text{CH}_2\text{CHO}^\bullet$ 、ケチル HCCO^\bullet 、シリル SiH_3 等は基本的で、かつ重要なフリーラジカルであって、これらの分子の構造が詳細精密に決定され、電子基底状態の特異なポテンシャル等の諸性質が明らかにされたことは意義深い。さらにこれらの分子が関与する種々の化学反応系において、これらを実時間的に追跡し、反応機構の解明に画期的な寄与をした。エチレンの酸化反応、ヨウ化メチルの光解離反応といった基本的な反応の機構を、生成するフリーラジカルの量子状態分布の測定、解析を基に研究し、従来の定説が全く誤りであることを明確に示したのはその一端である。

廣田君の業績は、分子科学の根幹にかかわる基礎的なものであるが、またその故に、関連する多くの分野に直接的あるいは間接的な波及効果を与えていることを特に強調したい。たとえば、国立天文台野辺山観測所における最近の目覚ましい星間分子種の発見は、廣田君の実験室におけるフリーラジカルの研究成果がその基礎にあったものといえよう。また半導体工業におけるプラズマを利用した高性能の膜デバイスの製作においては、 SiH_2 ラジカルよりも、 SiH_3 ラジカルが中間体としてはるかに重要であるとの廣田君等の研究成果が重要な指針として利用されている。

以上に述べたように、廣田榮治君は、短寿命フリーラジカルにたいする高分解能マイクロ波並に赤外分光法を確立、

それを用いてこれまで困難であった多くのフリーラジカルの構造を精密に決定し、またその性質を詳細に研究することに成功した。その業績は化学の中心的分野である分子構造論と化学反応論の接点に新しい領域を開拓し発展させたものとして、また関連分野に大きな影響を与えたものとして、国内外で高く評価されている。

〔圖表論文〕

1. Microwave Spectrum of the SO Radical. Equilibrium S-O Distance, Electric Quadruple Coupling Constant and Magnetic Hyperfine Structure Constants. T. Amano, E. Hirota, and Y. Morino, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 399-412 (1967); **23**, 300 (1968).
2. Microwave Spectrum of the ClO Radical. T. Amano, E. Hirota, and Y. Morino, J. Mol. Spectrosc. **27**, 257-265 (1968).
3. Microwave Spectrum of the ClO Radical. T. Amano, S. Saito, E. Hirota, Y. Morino, D. R. Johnson, and F. X. Powell, J. Mol. Spectrosc. **30**, 275-289 (1969).
4. Hyperfine Interactions and Λ -type Doubling in the Microwave Spectrum of the NS Radical. T. Amano, S. Saito, E. Hirota, and Y. Morino, J. Mol. Spectrosc. **32**, 97-107 (1969).
5. Microwave Spectrum of the BrO Radical. Equilibrium Structure and Dipole Moment. T. Amano, A. Yoshinaga, and E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. **44**, 594-598 (1972).
6. Hyperfine Interactions of the Free NCO Radical in the Δ Vibronic State ($v_2=1$). T. Amano and E. Hirota, J. Chem. Phys. **57**, 5608-5610 (1972).
7. Microwave Spectrum of the SF Radical. T. Amano and E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. **45**, 417-419

- (1973).
8. Microwave Spectrum of ^{35}ClO in the Excited Vibrational State and a Comment on the Centrifugal Distortion Constant. T. Amano and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 185 - 187 (1977).
 9. Infrared Diode Laser Spectroscopy of the NS Radical. K. Matsumura, K. Kawaguchi, K. Nagai, C. Yamada, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 68 - 73 (1980).
 10. Microwave spectrum, spin-rotation and hyperfine interaction constants, dipole moment, molecular structure, and harmonic force constants of the FSO radical. Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **74**, 1568 - 1579 (1981).
 11. Diode Laser Spectroscopy of the HO_2 ν_2 Band. K. Nagai, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 520 - 527 (1981).
 12. Infrared Diode Laser Spectroscopy of FCO: The ν_1 and ν_2 Bands. K. Nagai, C. Yamada, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 249 - 272 (1981).
 13. Microwave spectra of the HSO and DSO radicals. Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **75**, 4379 - 4384 (1981).
 14. Diode laser study of the ν_2 band of the methyl radical. C. Yamada, E. Hirota, and K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **75**, 5256 - 5264 (1981).
 15. Diode Laser Spectroscopy of the BO_2 Radical. Vibronic Interaction between the $\text{A}^3\Pi_u$ and $\text{X}^2\Pi_g$ States. K. Kawaguchi, E. Hirota, and C. Yamada, *Mol. Phys.* **44**, 509 - 528 (1981).
 16. The microwave spectrum of the trifluoromethyl radical. Y. Endo, C. Yamada, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **77**, 3376 - 3382 (1982).

17. Intramolecular Motions and Molecular Structure of the CH_3 Radical. E. Hirota, and C. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **96**, 175 - 182 (1982).
18. Far-infrared laser magnetic resonance detection and microwave spectroscopy of the PO radical. K. Kawaguchi, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **79**, 629 - 634 (1983).
19. Free Radicals. High-Resolution Spectroscopy and Molecular Structure. E. Hirota, *J. Phys. Chem.* **87**, 3375 - 3383 (1983).
20. The microwave spectrum of a triplet carbene: HCCN in the $X^3\Sigma^-$ state. S. Saito, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **80**, 1427 - 1430 (1984).
21. The microwave spectrum of the methoxy radical CH_3O . Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **81**, 122 - 135 (1984).
22. Millimeter-Wave Spectrum of the CCO Radical. C. Yamada, S. Saito, H. Kanamori, and E. Hirota, *Astrophys. J.* **290**, L 65 - L 66 (1985).
23. Diode laser spectroscopy of the $\text{CO}_2^+\nu_3$ band using magnetic field modulation of the discharge plasma. K. Kawaguchi, C. Yamada, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **82**, 1174 - 1177 (1985).
24. Infrared diode laser spectroscopy of the $\text{NO}_3\nu_3$ band. T. Ishiwata, I. Tanaka, K. Kawaguchi, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 - 2205 (1985).
25. Far-infrared laser magnetic resonance detection and microwave spectroscopy of the PO_2 radical. K. Kawaguchi, S. Saito, E. Hirota, and N. Ohashi, *J. Chem. Phys.* **82**, 4893 - 4902 (1985).
26. Spin polarization in SO photochemically generated from SO_2 . H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **83**, 611 - 615 (1985).

27. The microwave spectrum of the vinoxy radical. Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **83**, 2026-2034 (1985).
28. High Resolution Infrared Studies of Molecular Dynamics. E. Hirota and K. Kawaguchi, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **36**, 53-76 (1985).
29. Detection of the Silyl Radical SiH_3 by Infrared Diode-Laser Spectroscopy. C. Yamada and E. Hirota, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 923-925 (1986).
30. Third-Order Anharmonic Potential Constants and Equilibrium Structures of the Formyl and Hydroperoxyl Radicals. E. Hirota, *J. Mol. Structure* **146**, 237-252 (1986).
31. Microwave kinetic spectroscopy of reaction intermediates: O+ethylene reaction at low pressure. Y. Endo, S. Tsuchiya, C. Yamada, E. Hirota, and S. Koda, *J. Chem. Phys.* **85**, 4446-4452 (1986).
32. The submillimeter-wave spectrum of the HCCO radical. Y. Endo and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **86**, 4319-4326 (1987).
33. Millimeter- and Submillimeter-wave Kinetic Spectroscopy of Reaction Intermediates. Y. Endo, H. Kanamori, and E. Hirota, *Laser Chem.* **7**, 61-77 (1987).
34. Spectroscopy and Structures of Free Radicals and Molecular Ions. E. Hirota and S. Saito, *Rev. Chem. Intern.* **7**, 353-388 (1987).
35. Infrared diode laser kinetic spectroscopy of the CCH radical ν_3 band. H. Kanamori, K. Seki, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **87**, 73-76 (1987).
36. Diode laser spectroscopy of the ν_3 and ν_2 bands of FHF^- in 1300 cm^{-1} region. K. Kawaguchi and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **87**, 6838-6841 (1987).

37. Microwave Spectroscopy of HCO^+ and DCO^+ in Excited Vibrational States. E. Hirota and Y. Endo, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 527 – 534 (1988).
38. Infrared diode laser and microwave spectroscopy of molecular ions. E. Hirota, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **324**, 131 – 139 (1988).
39. The vibrational assignment for the $\text{A}^2\Pi\text{-X}^2\Sigma^+$ band system of the SiN radical: 0 – 0 bands of ^{28}SiN and ^{30}SiN . C. Yamada, E. Hirota, S. Yamamoto, and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **88**, 46 – 51 (1988).
40. Infrared diode laser kinetic spectroscopy of the ν_3 band of C_3 . K. Matsumura, H. Kanamori, K. Kawaguchi, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **89**, 3491 – 3494 (1988).
41. Diffusion Coefficient and Reaction Rate Constant of the SiH_3 Radical in Silane Plasma. N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada, and E. Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L 325 – L 328 (1989).
42. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of dichlorocarbene CCl_2 : Electronic structure estimated from the nuclear quadruple coupling constants. M. Fujitake and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **91**, 3426 – 3430 (1989).
43. Transient molecules, free radicals and molecular ions, investigated by high-resolution spectroscopy. E. Hirota, *Int. Rev. Phys. Chem.* **8**, 171 – 205 (1989).
44. The vinyl radical investigated by infrared diode laser kinetic spectroscopy. H. Kanamori, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **92**, 197 – 205 (1990).
45. Spatial Distribution of SiH_3 Radicals in RF Silane Plasma. N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada, and E. Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L 505 – L 507 (1990).
46. SiH_3 Radical Density in Pulsed Silane Plasma. N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, T. Goto, A.

- Matsuda, C. Yamada, and E. Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 585 – 590 (1990).
47. A reinvestigation of the NO_2 1492 cm^{-1} band. K. Kawaguchi, E. Hirota, T. Ishiwata, and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 – 956 (1990).
48. Infrared diode laser study of the 248 nm photodissociation of CH_3I . T. Suzuki, H. Kanamori, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **94**, 6607 – 6619 (1991).

【参考文献】

1. E. Hirota, "Structural Studies of Transient Molecules by Laser Spectroscopy", in *Chemical and Bio-chemical Applications of Lasers*, Vol. V, edited by C. B. Moore, Academic, 1980, pp. 39 – 93.
2. E. Hirota, "High Resolution Laser Spectroscopy of Small Molecules", in *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 14, edited by J. R. Durig, Elsevier, 1985, pp. 1 – 67.
3. E. Hirota, *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, Springer, 1985.
4. E. Hirota, "From High-Resolution Spectroscopy to Chemical Reactions", *Ann. Rev. Phys. Chem.* **42**, 1 – 22 (1991).