

論文の内容の要旨

Microwave Spectroscopy of Ionic Complexes, Rare gas-HCO⁺ and Rare gas-HN₂⁺ (イオン錯体, 希ガス-HCO⁺および希ガス-HN₂⁺, のマイクロ波分光)

關 浩二

[1] 序

イオン錯体とは、電荷を持った分子イオンと中性分子が分子間相互作用により錯体を形成した系である。その分子間相互作用は主に電荷-誘起双極子相互作用に起因し、双極子-誘起双極子相互作用などにより錯体を形成する中性錯体とは大きく異なった性質が期待される。更に、水溶液中や星間空間中では分子イオンが安定に存在できることが知られており、このような条件下ではイオン錯体の存在も期待できる。このようなイオン錯体の中でも、プロトン (H⁺) を含む分子イオンと中性分子が作るイオン錯体は、プロトン交換反応、 $AH^+ + B \rightarrow A + HB^+$ 、の反応中間体と見なすことができ、特に興味を持たれる。これらのイオン錯体については、これまでほとんどの情報が赤外領域での前期解離分光法により得られているが、この方法には前期解離の解離限界を超えたエネルギー準位のみしか観測されないという不利な点がある。一方、赤外領域やマイクロ波領域での直接吸収分光法はこのような制約を受けない利点があるが、実験条件下でのイオン錯体の存在量が極めて低いことから、直接吸収分光法によるイオン錯体の研究例はこれまでに数例しかない。特にマイクロ波分光法は赤外分光法に比べて非常に高い周波数分解能を持っており、マイクロ波分光法をイオン錯体に適用できれば、イオン錯体の分子構造や分子間振動に関する詳細な情報を得ることが期待できる。

本研究では、分子イオンの中で最も詳しく研究されている HCO^+ イオン、 HN_2^+ イオンと希ガスとが形成するイオン錯体 Rg-HCO^+ および Rg-HN_2^+ の一連の系を取り上げた。これらのイオン錯体はプロトン交換反応、 $\text{RgH}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{Rg} + \text{HCO}^+$ および $\text{RgH}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{Rg} + \text{HN}_2^+$ 、の反応中間体とみなすことができる。 HCO^+ 、 HN_2^+ の両イオンは 1970 年代に星間空間中で初めて発見されたのち実験室分光によって種の同定がなされた。その後も星間分子としての重要性から天文観測だけでなく実験室中においても広く研究がなされている。また、実験室中ではこれまでに RgH^+ イオンに関する研究も多く行われている。前述のプロトン交換反応は Rg-H 伸縮座標と H-X ($\text{X}=\text{C}$ or N)伸縮座標による 2次元のポテンシャルエネルギー曲面上で進行すると考えられ、この反応の始状態、終状態である HCO^+ 、 HN_2^+ 、 RgH^+ に関する研究が広く行われていることから、これらを含むイオン錯体の分子構造や分子間振動に関する情報が得られれば、これらのイオン交換反応のポテンシャルエネルギー曲面の極小点付近での挙動を論じることができるはずである。

更に、イオン錯体 Rg-HCO^+ および Rg-HN_2^+ の分子構造や分子間振動などの性質は希ガスと分子の相対的なプロトン親和力に依存すると考えられ、希ガスのプロトン親和力が分子の値に近づくにつれ、錯体内での Rg-H 間の相互作用が大きくなると予測される。このような意味でもこれらの一連の系を研究することは興味を持たれる。

本研究では、パルス放電ノズルを用いて超音速ジェット中にこれらのイオン錯体を効率良く生成することに成功し、フーリエ変換型マイクロ波分光法によりイオン錯体 Rg-HCO^+ 、 Rg-HN_2^+ の純回転遷移を観測できた。

[2] イオン錯体 Kr-HCO^+ のマイクロ波分光

イオン錯体 Rg-HCO^+ の一連の系に関しては、これまでに赤外前期解離分光法により、希ガスが大きくなるにつれて、錯体内における HCO^+ イオンの H-C 伸縮振動の振動数が徐々に減少 (レッドシフト) することが知られている。これは希ガスが大きくなるにつれて希ガスのプロトン親和力が相対的に大きくなるためと考えられる。一方、 Ar-HCO^+ に関してはマイクロ波分光法により詳細な分子構造や分子間振動に関する情報が求められており、中性錯体の場合よりもずっと大きな Rg-H 相互作用が存在することがわかっている。本研究では、 Ar よりも更に大きなプロトン親和力を持つ Kr に注目し、マイクロ波分光法によりイオン錯体 Kr-HCO^+ の研究を行った。

測定の結果、 Kr-HCO^+ の 6 種類の同位体種に対して計 28 本の純回転遷移を観測した。同位体種の測定とソレノイドコイルを用いた測定から Kr-HCO^+ の帰属が確認された。観測された遷移周波数を最小二乗解析することにより、 Kr-HCO^+ の各同位体種に対して回転定数、および遠心力歪み定数を決定した。

観測されたスペクトルパターンからこのイオン錯体が直線構造を持つことが確認された。

各同位体種の回転定数から Kr-HCO⁺の r_s 構造を決定できたが、 r_s 構造における錯体内の C-O 距離が HCO⁺単体の値より若干短くなっているだけなのに対して、H-C 距離は単体の値よりも非現実的に短い値となった。同様の現象が Ar-HCO⁺の場合にも見られており、これは錯体中で H が重心に近い位置にいるため r_s 構造がこの場合適当ではないことによる。そこで本研究では、HCO⁺イオンが錯体内で大振幅な変角振動をしているモデルを解析に用いた。さらに、実験と並行して行った *ab initio* 計算により、錯体形成に伴い H-C 距離が 0.026 Å 伸びることが示唆されたので、その効果も取り入れて解析を行った。

その結果、Kr-HCO⁺の Kr-H 距離、Kr-H 伸縮振動の力の定数を表 1 のように決定した。Kr-HCO⁺の R_g -H 距離は Ar-HCO⁺と比べて約 0.1 Å 長い値となっており、これは Ar と Kr の van der Waals 半径の差とほぼ同程度であり、両者の R_g -H 相互作用に本質的な違いは見られなかった。一方、この R_g -H 距離は中性錯体の場合より 0.5 Å - 0.7 Å も短くなっており、イオン錯体中に強い分子間相互作用が存在することが確認された。また、Kr-HCO⁺の R_g -H 伸縮の力の定数は Ar-HCO⁺の場合より約 25%も大きくなっており、Kr-HCO⁺中に Ar-HCO⁺よりも強い R_g -H 相互作用が存在することがわかった。

表 1 Kr-HCO⁺の R_g -H 距離、 R_g -H 伸縮振動の力の定数

| | Kr-HCO ⁺ | Ar-HCO ⁺ | Kr-HF | Kr-HCl | Kr-HCN |
|------------|---------------------|---------------------|--------|--------|---------|
| $r(R_g-H)$ | 2.210(13) | 2.134 | 2.721 | 2.827 | 2.898 |
| k_s | 0.21235(9) | 0.170 | 0.0182 | 0.0155 | 0.00185 |

$r(R_g-H)$: R_g -H 距離 (単位: Å)、 k_s : R_g -H 伸縮振動の力の定数 (単位: mdynÅ⁻¹)
括弧内の数字: 末尾の数字に対する誤差

[3] イオン錯体 R_g -HN₂⁺のマイクロ波分光

イオン錯体 R_g -HN₂⁺の一連の系に関しては、これまでに赤外前期解離分光法により、希ガスが大きくなるにつれて、錯体内における HN₂⁺イオンの H-N 伸縮振動の振動数が徐々にレッドシフトすること、またレッドシフトの度合いが R_g -HCO⁺の場合よりずっと大きいことが知られている。これは N₂ のプロトン親和力が CO よりも小さいために、希ガスのプロトン親和力が相対的に大きくなるためと考えられる。 R_g -HN₂⁺の系に関してはこれまでにマイクロ波分光法による詳細な分子構造や分子間振動に関する研究が報告されていなかった。本研究では、 R_g -HN₂⁺の一連の系に注目し、マイクロ波分光法によりイオン錯体 Ar-HN₂⁺、Kr-HN₂⁺の研究を行った。

測定の結果、Ar-HN₂⁺の 6 種類の同位体種に対して計 21 本、Kr-HN₂⁺の 3 種類の同位

体種に対して計 8 本の純回転遷移を観測した。帰属の確認は同位体種の測定によって行った。更に $Rg-HN_2^+$ の純回転遷移には複雑なスペクトルパターンが見られたが、平行型ビーム法によるマイクロ波分光法の測定により、複雑に分裂した吸収線をすべて窒素核の核スピンの由来する超微細成分によるものと確認した。観測されたスペクトルパターンはこれらのイオン錯体が直線構造を持つことを示していた。測定した遷移周波数を最小二乗解析することにより、 $Ar-HN_2^+$ 、 $Kr-HN_2^+$ の各同位体種に対して回転定数、遠心力歪み定数、および 2 つの窒素核の核四重極子結合定数を決定した。

$Rg-HCO^+$ の場合同様、 $Ar-HN_2^+$ に対して得られた r_s 構造では、H-N 距離が HN_2^+ 単体の値よりも非現実的に短い値となった。そこで本研究では、 HN_2^+ イオンが錯体内で大振幅な変角振動をしているモデルを解析に用いた。さらに、実験と並行して行った *ab initio* 計算により、錯体形成に伴い H-N 距離が $Ar-HN_2^+$ に対しては 0.050 \AA 、 $Kr-HN_2^+$ に対しては 0.073 \AA 伸びることが示されたので、その効果も取り入れて解析を行った。

その結果、これらのイオン錯体の $Rg-H$ 距離、 $Rg-H$ 伸縮振動の力の定数を表 2 のように決定した。 $Rg-HN_2^+$ の $Rg-H$ 距離は $Rg-HCO^+$ に比べて約 0.25 \AA 短くなっていた。このことは $Rg-HN_2^+$ 中により強い $Rg-H$ 相互作用が存在することを示している。また、 $Kr-HN_2^+$ の $Rg-H$ 伸縮の力の定数は $Ar-HN_2^+$ の場合より約 26% も大きくなっており、 $Kr-HN_2^+$ 中に $Ar-HN_2^+$ よりも更に強い $Rg-H$ 相互作用が存在することがわかった。

さらに、 $Rg-HN_2^+$ 中の 2 つの窒素核に対して得られた核四重極子結合定数から、錯体形成に伴う HN_2^+ の H-N 結合の変化に関する情報が得られた。 $Ar-HN_2^+$ 、 $Kr-HN_2^+$ 中の外側の窒素核の核四重極子結合定数は、 HN_2^+ 、 N_2 の値と大きな違いはないが、内側の窒素核の核四重極子結合定数は、 HN_2^+ 、 $Ar-HN_2^+$ 、 $Kr-HN_2^+$ の順に大きくなり N_2 の値に近づいている。このことは、 HN_2^+ イオンが Rg と錯体を形成することにより H-N 結合が弱くなりプロトンが希ガス側に引きつけられていることを示している。

表 2 $Rg-HN_2^+$ の $Rg-H$ 距離、 $Rg-H$ 伸縮振動の力の定数

| | | |
|-----------|-------------|------------|
| | $Ar-HN_2^+$ | $Ar-HCO^+$ |
| $r(Rg-H)$ | 1.881(26) | 2.134 |
| k_s | 0.3938(4) | 0.170 |
| | $Kr-HN_2^+$ | $Kr-HCO^+$ |
| $r(Rg-H)$ | 1.971(37) | 2.210(13) |
| k_s | 0.4962(4) | 0.21235(9) |

$r(Rg-H)$: $Rg-H$ 距離 (単位: \AA)、 k_s : $Rg-H$ 伸縮振動の力の定数 (単位: $\text{mdyn}\text{\AA}^{-1}$)