

論文の内容の要旨

論文題目

Spectroscopic studies of transient molecules relevant to the atmospheric chemistry (大気関連不安定分子種の分光学的研究)

氏名 須 磨 航 介

【序】

大気環境汚染、オゾン層破壊、地球温暖化の問題がもはや不可避な問題として研究者のみならず広く関心を引き、これらの問題は様々な分野の研究者により活発に研究が行われるようになった。一連の研究により、大気中には極微量にしか存在しない所謂ラジカル種が重要な役割を果たしているという事が認識されている。しかし、ラジカル種を実験室気相中で捕らえてその物性を詳しく調べるということは、比較的安定な系以外では容易ではない。このため、現在でも多くの大気化学や関連する反応に関する研究、モデリングは理論計算や経験的な仮定に頼らざるをえない。このことによる影響は無視できるものではなく、実験室での正確な基礎データが必要とされている。本研究では、不安定分子種を効率的に生成し、高感度、高分解能で観測可能なパルス放電ノズルと超音速ジェットを組合せたフーリエ変換型マイクロ波分光器(以下FTMW)を用い、大気反応で重要な役割を果たしていると考えられる系の回転遷移の観測を行った。このような実験研究からは、観測分子種の詳細な性質(分子構造、電子状態)が明らかになっただけでなく、将来大気中でのモニタリングに必要な情報(モニタリング周波数等)を十分な精度で得ることができ、これらの大気での直接観測の可能性を開くことが出来た。また最近では、ラジカルと分子が分子間力で弱く結合したラジカル分子錯体が大気反応を促進、又は逆に減速する可能性があることが盛んに議論されている。しかし、ラジカル分子錯体を検出することは、極めて困難であり実験研究例は少ない。本研究では、ラジカル分子錯体のプロトタイプである希ガス-ラジカル錯体の分光を行い、そこで得られた知見を基に、ラジカル分子錯体 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ の分光検出に成功した。以下それぞれの系ごとに研究内容を概説する。

【過酸化ラジカル (ClOO、BrOO)、のマイクロ波分光】

ハロゲン酸化物はオゾン層破壊の鍵となる系であり、多くの研究がなされている。ところが、ClOO はその不安定性のため、気相高分解能分光による観測の報告はなされていなかった。このため、ClOO は極付近でのオゾン層破壊や、大気中の塩素原子のリザーバとして働く等、重要な役割を果たす可能性が指摘されていたが、決定的な結論は得られていない。

唯一気相では紫外域で回転線の分解されていないブロードな吸収が報告され、その実験結果を基に Cl-OO 結合が非常に弱く、その結合エネルギーは水素結合並 (4.7 kcal/mol) であることが分かっているのみであった。このため、これまでの ClOO に関する研究の多くは理論計算によるものである。しかし、この系は、電子相関の取り扱いが厄介な系として、古くから理論計算研究者を悩ませてきた系でもあり、計算結果の計算法によるばらつきが大きく、信頼できる結果は得られていなかった。本研究では Cl₂(0.4%)と O₂(0.4%)を Ar で希釈した混合ガスに放電を行うことで、効率的に ClOO ラジカルを生成し、FTMW 及び二重共鳴分光法により、回転遷移の観測に成功した。二重共鳴によりミリ波領域の遷移を観測できたことは、大気観測に必要なデータを高精度で提供することを可能にした点、正確な分子構造を決定することができた (図 1) 点で意義深い。ClOO の分子構造は、Cl-O 結合が通常値 (1.7 Å 程度) に比べかなり長い。一方、O-O 結合は単体の酸素分子の結合長 1.208 Å とほぼ同じである。このことは、ClOO ラジカルが、酸素分子の結合の性格をほとんど変えることなく、そこに塩素原子が弱く会合した形の分子であることを示している。決定した超微細構造定数から得られる結合に関する性質もこの結果を支持していた。BrOO についても同様の実験を行い、ハロゲン原子が大きくなるに従い上記の構造的特徴が顕著になることを明らかにした。

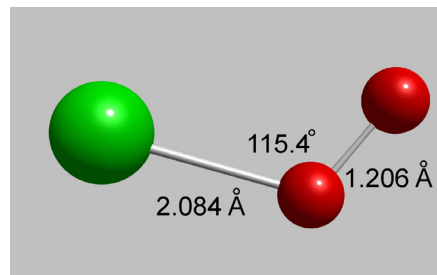
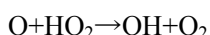
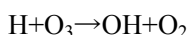


図 1 ClOO ラジカル分子構造

【三酸化ラジカル HOOO のマイクロ波分光】

HO₃ ラジカルは大気中の OH ラジカルシンクとしてその重要性が古くから指摘されてきた。また、HO₃ ラジカルは大気反応中で基本的な反応である



の反応中間体として存在するとされ、多くの研究がなされてきた。しかし、その検出は極めて難しく、実験室での直接の検出報告は質量分析法、赤外マトリクス分光によるもののみで、その分子構造、電子状態等基本的な情報は、殆ど明らかになっていない。本研究では FTMW 及び二重共鳴分光法により HO₃ ラジカル純回転遷移を観測し、分子構造に関する詳細な知見を得ることができた。HO₃ (DO₃) ラジカルは、酸素 10% を希ガスで希釈した混合気体を水 (重水) で満たした液だめへ通し、これを背圧 4.5 気圧でパルス放電ノズル (1.5 kV) から噴射して生成した。生成は O₂ 濃度に対して極めて敏感で、通常行われるように少量の H₂O と O₂ の混合ガスを大量の Ar で希釈した試料ガスではスペクトルは観測されなかった。非対称コマのハミルトニアンを用いて観測した遷移

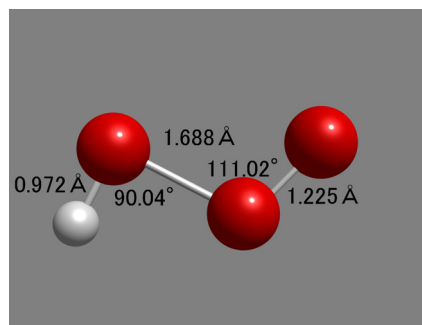


図 2 HO₃ ラジカル分子構造

の解析を行い、分子定数を決定した。慣性欠損は $\Delta I(\text{HO}_3) = 0.0123 \text{ u}\text{\AA}^2$ と小さな値をとることから、 HO_3 は平面構造をとることが分かる。平面構造を仮定し、回転定数から決定した HO_3 の分子構造はトランス型構造 (図 2) となる。これはシス型構造を最安定とする近年の理論計算による報告とは大きく異なる。また、 $\text{HO}-\text{OO}$ の結合距離はかなり長く、 OH ラジカルと酸素の弱い会合体的な結合をしていることが分かる。これらの構造的特徴は過酸化ハロゲンラジカルのもものと良く類似している。

【 HOOOH のマイクロ波分光】

水、過酸化水素は化学者のみならず、広く馴染み深い分子種である。ところが酸素原子が三つ以上連なった水素化合物 HO_nH ($n > 2$) は、孤立電子対間の強い反発のため不安定で、気相で存在できるかという問題に対して、長い間議論が絶えなかった。この不安定性が「酸素の化学」と「炭素の化学」とを明確に区別する大きな原因の一つであると考えられてきた。一方で、ごく最近になって様々な分野で H_2O_3 が種々の反応プロセスに基本的な役割を果たしている、或いはその可能性がある、という報告が相次いでなされた。さらに近年、多くの計算化学者が、理論計算上はこういった分子種が安定に存在しうることを指摘している。しかし実際にそのような分子種を気相で捉えたという明確な報告は、現在までなされていない。本研究では、気相で初めて H_2O_3 を検出することに成功し、正確な分子構造を決定することができた。

H_2O_3 (D_2O_3) は HO_3 ラジカルと同様の手法で生成した。 H_2O_3 は回転定数が大きく、最安定のトランス型構造 (図 3) では b 軸方向の双極子能率しか持たないため、我々の FTMW 分光器で観測可能な遷移は一本に限られる。この遷移とつながる三本のミリ波領域の遷移を二重共鳴分光により観測した。さらに観測分子種の帰属を確実にするため、本研究で新たに開発した三重共鳴分光を適用し、合計で五本の回転遷移を観測した。 D_2O_3 についても五本の回転遷移

の観測を行った。FTMW 分光で観測された三本の D_2O_3 のスペクトルは、試料ガスに対し平行にマイクロ波を照射することで、図 4 のように超微細分裂を観測できた。遷移 $1_{10}-1_{01}$ は重水素の合成核スピンの 1 で再現され、観測された分子が C_2 対称性を持つトランス型の D_2O_3 であることを支持している。他の二本の遷移 $3_{03}-2_{12}$ 、 $2_{11}-2_{02}$ は予想される遷移のほかに余分な信号が重なって観測された。WKB 近似に基づく次元モデルでは、トンネル分裂は極めて小さく、これを説明することは出来ない。核スピン統計、回転定数等から観測された H_2O_3 は、図 3 に示したトランス型構造であると結論した。一方、シス型の H_2O_3 に帰属できる遷移は観測されなかった。 H_2O_3 は H_2O_2 と比較すると $\text{O}-\text{O}$ 結合長が若干短い、その他の構造的特徴はよく対応している。ラジカル種 HO_3 とは対照的に通常の安定な化学結合を形成していることが分かった。

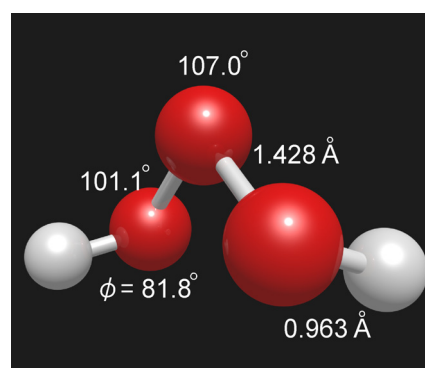


図 3 H_2O_3 の分子構造

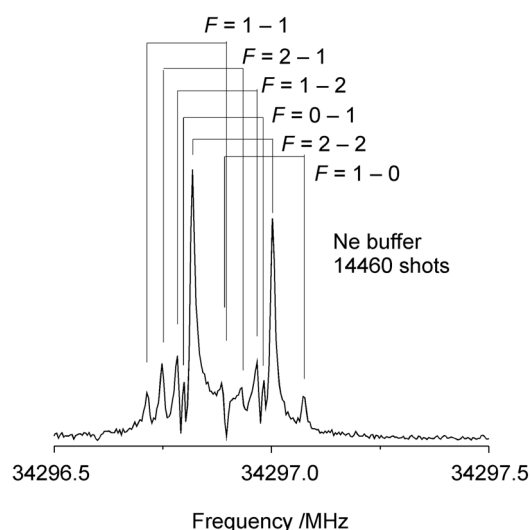


図 4 D_2O_3 ($1_{10} - 1_{01}$) の回転スペクトル

【HO₂分子錯体のマイクロ波分光】

H₂O-HO₂ 錯体は大気中の HO₂ のシンクとなる、或いは HO₂ の自己再結合反応を促進するといった可能性が報告され、HO_x 化学に重大な影響を与えていると考えられている。しかし、気相中での直接検出は未だに報告されておらず、その実態は殆ど明らかになっていない。本研究ではFTMW分光法により初めて気相での H₂O-HO₂ 錯体の回転遷移の観測に成功した。錯体は H₂O、O₂ の混合ガスに対する放電により生成した。錯体内では水単体が比較的自由に回転しているため、水のオルソ、パラに由来する二つの内部回転準位の回転遷移が分裂して観測された。このため、内部回転による分裂と微細、超微細分裂で複雑なスペクトルが観測された。これら全てを帰属し、二つの内部回転準位に対し独立に非対称コマのハミルトニアンを用いて解析を行った。決定した回転定数は *ab initio* の分子構造 (図 6) を支持している。慣性欠損は *ab initio* 計算による値が $-1.0357\text{u}\text{\AA}^2$ で、実験値が $-0.0922\text{u}\text{\AA}^2$ であることから平均構造は平面に近いと考えられる。微細、超微細相互作用定数は HO₂ 単体の値から良く説明でき、錯体形成による不対電子への影響は小さいことが分かった。

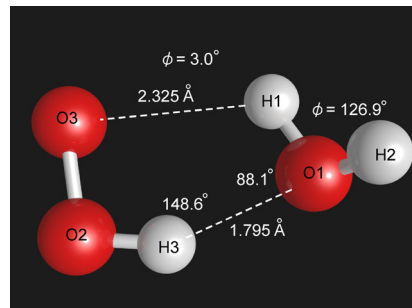


図 6 H₂O-HO₂ 錯体の分子構造