

論文の内容の要旨

論文題目

Microwave spectroscopy of isolated carbonic acid

(孤立した炭酸分子のマイクロ波分光)

氏名 森 哲也

【序】炭酸分子(H_2CO_3)は二酸化炭素が溶けた水に一定の割合で存在しており、科学の非常に広い範囲において基本的かつ重要な分子である。例えば生体の血液中では、炭酸分子が急激なpHの変化を抑える緩衝溶液としての役割を CO_3^{2-} 、 HCO_3^- と共に果たしている。海水は人為的に排出された二酸化炭素を取り込み、大気中の二酸化炭素濃度の上昇を緩やかにしているが、溶けた二酸化炭素は炭酸を形成し海水の酸性度を上昇させている。さらに炭酸分子は、星間空間や他の惑星大気での存在が期待されている分子でもある。

このような重要性にもかかわらず、現在まで炭酸分子が直接観測されたことはなかった。気相では、1987年に NH_4HCO_3 の熱分解によって生じた分子の質量スペクトルで $m/z = 62$ のラインが観測されており、炭酸分子由来のものであらうと考えられている^[1]。凝縮層では、水と二酸化炭素からなる氷に紫外線などの高エネルギー輻射を照射させた生成物の赤外分光で、照射前には存在しなかった吸収線が生じることが確認されており、これが炭酸分子のものであらうと考えられている^[2,3]。しかしながら現在まで、確かに直接検出したという報告はなく、したがってその構造などについてはわかっていなかった。

一方で、*ab initio*計算による研究は、水と二酸化炭素からの炭酸分子の生成反応は、わずかに吸熱であるが、孤立状態であれば分解の半減期は非常に長く、この分子が安定に存在し得ることを示している。しかし水分子が存在している状況下では、水分子が炭酸分子の分解の触媒として働き、半減期が急速に短くなると予測されている^[4]。

【*ab initio*計算・実験】炭酸分子に関する*ab initio*計算は多数報告されているが、我々はより精度の高い計算 (CCSD(T)/cc-pVQZ) を行った。その結果は、最近報告されている結果と良く一致している。炭酸分子には図 1 の(A)に示したように、3種類の構造異性体が存在する。最安定構造は *cis-cis*体であり、*cis-trans*体は最安定構造よりも 1.74 kcal/molだけ高いエネルギーを持つ。図 1 の(B)に、二面角H-O-C=Oの変化による異性化のポテンシャル曲線を示した。*cis-cis*体から*cis-trans*体への異性化の障壁の高さは 10.5 kcal/molであり、*cis-trans*体も安定に存在すると考えられる。一方 *trans-trans*体は、大きな双極子モーメントを持つ($\mu_b = 5.0$ D)ものの、他の異性体に比べてエネルギーが高く、また異性化の障壁も低く安定に存在することが難しいと考えられる。*cis-trans* H₂CO₃が C_{3v}群に属し平面内の*a*軸、*b*軸双方に大きな双極子モーメントを持つ ($\mu_a = 1.0$ D, $\mu_b = 2.9$ D) のに対して、*cis-cis* H₂CO₃はC_{2v}群に属し対称軸である*b*軸方向のみに小さな双極子モーメントを持つ ($\mu_b = 0.2$ D)。また*cis-cis* H₂CO₃と*cis-cis* D₂CO₃は二つの同等な水素核または重水素核を有しているので*ortho*と*para*状態に分かれ、それぞれ核スピン統計重率が異なる。

図 2 に炭酸分子の分解過程のエネルギー図を示した。最安定構造の *cis-cis* 体は二番目に安定な異性体である *cis-trans* 体への異性化の後、水と二酸化炭素に分解する。したがって *cis-trans* 体は分解の中間体として働いており、最安定構造である *cis-cis* 体と共に炭酸分子の安定性を考える上で重要な構造である。また、その分解の障壁が高いことから、孤立状態の炭酸分子が安定であることが予想される。

炭酸分子は、アルゴンで 5%に希釈した二酸化炭素を液体の水の入った液溜めを通して水分子を混ぜて得た混合ガスを、1.8kVが印加されたパルス放電ノズル内で放電しつつ背圧 3 気圧で真空チャンバー内に噴き出すことによって、超音速分子線中に生成した。また液溜めの水を重水(D₂O)に替えることにより、炭酸分子の重水素置換体も生成した。純回転スペクトルはフーリエ変換型マイクロ波 (FTMW) 分光器を用いて観測した。また、観測可能領域を広げると共に帰属を確定するために、ミリ波との二重共鳴分光法も用いた。

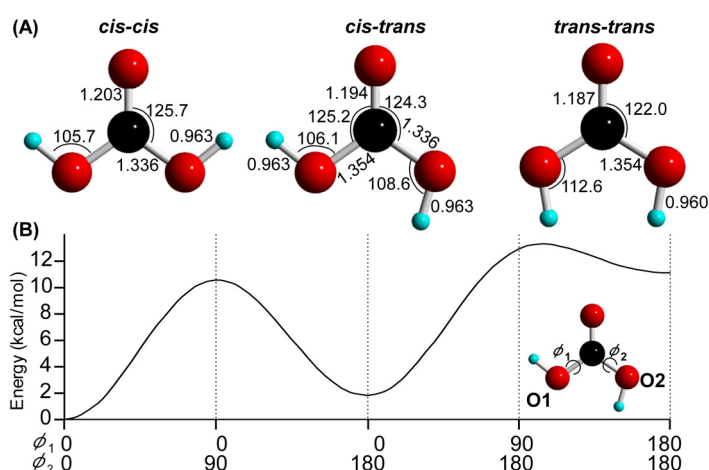


図 1. (A) 3つの異性体の構造。(B)異性化のポテンシャルエネルギー曲線。

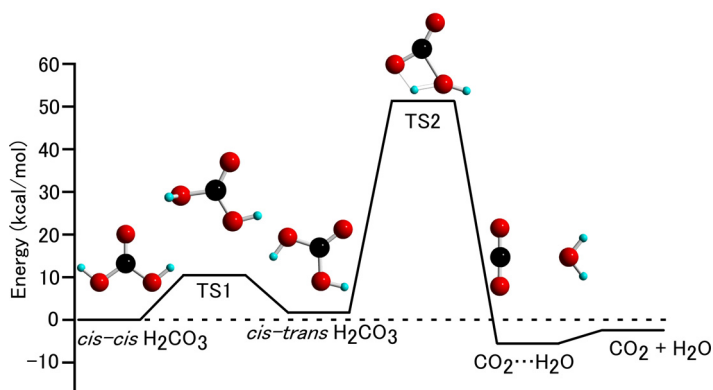


図 2. 炭酸分子の水と二酸化炭素への分解のエネルギー図

【結果・考察】 実験の結果、*cis-cis* H₂CO₃に対応する*b*-type遷移 7 本と、その重水素置換体 *cis-cis* D₂CO₃の 8 本の回転遷移を観測した。また *cis-trans* H₂CO₃に関しては、*a*-type遷移と *b*-type遷移の両方の合計 25 本の遷移を観測し、またその重水素置換体 3 種すべての遷移をそれぞれ 10 本以上ずつ観測することができた。観測された遷移はすべてWatsonの*A*-reducedハミルトニアンで解析し、分子定数を決定した。すべての分子の慣性欠損は 0.1 uÅ²程度と小さい正の値となり、これらの分子が*ab initio*計算で予測された通り平面分子であることが確認された。また、観測した回転定数から、これらの分子の*r*₀構造を決定した。その際、一部の構造の定数は*ab initio*計算値、またはその補正值

に固定した。決定された*cis-cis*体と*cis-trans*体の構造パラメータを表 1 にまとめた。決定された構造は*ab initio*計算の結果と良く一致した。重水素置換体のスペクトル中に生じる超微細構造については、その分裂幅が小さいために最小自乗解析を行うことはできなかったが、*ab initio*計算で得られた値を用いて作ったスペクトルと実測のスペクトルとの比較を行った。

このように、この研究では、孤立状態の二つの炭酸分子異性体、*cis-cis* H₂CO₃と*cis-trans* H₂CO₃が気相状態で安定に存在していることを確認し、その構造を決定した。また、詳細な遷移周波数が測られたことで、さらに今後、電波望遠鏡による星間空間での検出をはじめとした炭酸分子が関連している多岐にわたる分野で、この研究の結果が活用されると期待される。

【O₂-HCl分子錯体のマイクロ波分光】 酸素分子は大気主成分の一つで、様々な場面で重要な役割を果たしている。しかしその重要さにもかかわらず、窒素分子を含む錯体の研究などと比べると、酸素分子を含む錯体の研究は非常に少ない。一方、塩化水素分子もまた、オゾン破壊サイクルにおける塩素のリザーバーとしての役割を果たしており、大気科学的に重要な分子である。開核分子を含む錯体のスペクトルは、不対電子のゼロでないスピンの作る微細構造と、電子スピンの持つ原子と相互作用することによってできる超微細構造のために非常に複雑になり、閉核分子だけで成る錯体よりも一般に解析が困難である。しかしながら、これらの相互作用を解析することで、錯体に対する詳細な情報を得ることができる。

*ab initio*計算 (RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ) で得られた最安定な分子構造は平面であり、図 3 に示した。錯体内での各分子の回転を考えた場合、最も低い最安定構造間の異性化の障壁は両方の分子が直線に並んだ構造 ($\theta_{O_2} = \theta_{HCl} = 0^\circ$) で、その高さは 42.3 cm⁻¹しかない。

表 1. *r*₀構造と*ab initio* 構造^a

<i>cis-cis</i> H ₂ CO ₃	<i>r</i> ₀ structure	<i>ab initio</i> ^b
<i>r</i> (C=O) (Å)	1.20243(28)	1.203
<i>r</i> (C-O) (Å)	1.33951(14)	1.336
∠ (O=C-O) (°)	125.6941(95)	125.7
<i>r</i> (O-H/D) (Å)	0.968 ^c / 0.963 ^d	0.963
∠ (C-O-H/D) (°)	105.7 ^d	105.7
<i>cis-trans</i> H ₂ CO ₃	<i>r</i> ₀ structure	<i>ab initio</i> ^b
<i>r</i> (C=O) (Å)	1.18788(94)	1.194
<i>r</i> (C-O _{<i>cis</i>}) (Å)	1.3447(13)	1.354
<i>r</i> (C-O _{<i>trans</i>}) (Å)	1.3568(17)	1.336
∠ (O=C-O _{<i>cis</i>}) (°)	126.78(15)	125.2
∠ (O=C-O _{<i>trans</i>}) (°)	122.94(12)	124.3
<i>r</i> (O _{<i>cis</i>} -H/D) (Å)	0.968 ^c / 0.963 ^d	0.963
<i>r</i> (O _{<i>trans</i>} -H/D) (Å)	0.968 ^c / 0.963 ^d	0.963
∠ (C-O _{<i>cis</i>} -H/D) (°)	106.1 ^d	106.1
∠ (C-O _{<i>trans</i>} -H/D) (°)	108.6 ^d	108.6

a 括弧内は最小自乗解析の標準偏差

b CCSD(T)/cc-pVQZ レベルでの計算

c *ab initio* 値よりも 0.005 Å 長い値に固定

d *ab initio* 値に固定

O₂-HCl錯体は、0.5%のHClと 2.0%のO₂をArまたはNeで希釈した気体試料を押し圧約 5atmで真空チャンバー中に超音速分子線として噴き出すことによって生成した。スペクトルはFTMW分光器を用いて 3.5 – 24 GHzにわたって観測した。スペクトルは³Σの微細構造に対応すると思われる、少なくとも5つの系列から成っており、そのことを、二重共鳴法を用いて確認した。また観測されたスペクトルはすべて、常磁性を示した。なかでも最も強度の強い系列は最も遷移周波数の低い $J' - J'' = 1 - 0$ 遷移を含み、塩素原子の核四重極子相互作用に起因する典型的な超微細構造と、水素原子に起因する更に小さな分裂を有していた。

最初に、簡単なハミルトニアンを用いて最も強度の強い系列を解析し、錯体中の塩素原子による核四重極子相互作用定数(eQq_{aa})を求めた。塩化水素分子の錯体軸に対する角度 θ_{HCl} は、 eQq_{aa} と、錯体を形成していない塩化水素分子の核四重極子相互作用定数の文献値から推定することができ、45.1°と求められた。この値は*ab initio*計算の最安定構造での値 16.6° と大きく異なっている。これは、この錯体内での塩化水素分子の大振幅振動によるものだと考えられる。

酸素を含む分子錯体の回転のハミルトニアンがFawzyによって導かれている^[5]。これは完全に剛体のハミルトニアンである。このハミルトニアンでは、スピン-スピン相互作用項の大きさが酸素分子軸の錯体軸に対する角度 θ_{O_2} に依存する。このハミルトニアンを用いて最も強度の強い系列を解析し、錯体の構造と遠心力補正項と最小自乗フィットの標準偏差がそれぞれ妥当となるような構造を決定した。決定した構造を図 3 に示す。また同様の解析をO₂-H³⁷Clについても行い、同様の構造を得た。

この研究により、最も強い系列については、剛体のハミルトニアンを用いて解析することで、その系列を再現するような構造と超微細構造定数を決定することができた。しかしながら、他の4つの系列についてはまだ未同定のままである。これは、この分子錯体内で各分子がほとんど自由に回転運動をしており、剛体のハミルトニアンでは表しきれなかったためと考えられ、完全な解析には内部運動も考慮したより複雑なハミルトニアンを用いる必要があると考えられる。

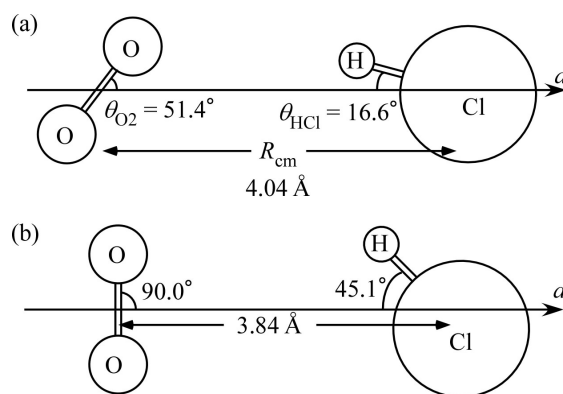


図 3. (a) *ab initio*計算で求めた最安定構造。(b) 実験によって決定された錯体の構造。 θ_{O_2} は酸素分子軸と錯体軸のなす角度、 θ_{HCl} は塩化水素分子軸と錯体軸のなす角度、 R_{cm} は各分子の重心間の距離を示す。

¹ J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 354 (1987).

² M. H. Moore, R. K. Khanna, *Spectrochimica Acta Part A* **47**, 255 (1991).

³ W. Hage, K. R. Liedl, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Science* **279**, 1332 (1998).

⁴ T. Loerting *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 891 (2000).

⁵ W. M. Fawzy, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 84 (1993)