

## O<sub>2</sub>-HClのマイクロ波分光 (東大院総合) ○森哲也・住吉吉英・遠藤泰樹

【序】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。回転構造まで分けて酸素分子を含む錯体を観測した研究は、現在のところ(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>-Ar、O<sub>2</sub>-HFしかない。一方、塩化水素分子もまた、塩素のオゾン破壊サイクルにおける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。よって、共に大気化学において重要な分子から成るO<sub>2</sub>-HCl錯体は大気化学において重要な役割を果たしていると考えられる。

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、電子スピンの核スピンを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。

本研究では、O<sub>2</sub>-H<sup>35</sup>ClとO<sub>2</sub>-H<sup>37</sup>Clの両方の純回転スペクトルを初めて観測した。最も強度の強い系列を解析することで、この錯体の構造と回転定数そして超微細構造定数を決定した。

【実験】O<sub>2</sub>-HCl錯体は、あらかじめ混合しておいた気体試料(0.5%のHClと2.0%のO<sub>2</sub>をArまたはNeで希釈)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させることによって生成した。スペクトルはFTMW分光器を用いて3.5-24GHzにわたって観測した。Fig. 1に全観測スペクトルのスティック図を示す。スペクトルは<sup>3</sup>Σ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いる。またO<sub>2</sub>-H<sup>37</sup>Clのスペクトルも同時に観測された。すべての系列について、隣り合う遷移が共通の準位を有していることを、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J=1-0遷移を含み、Fig. 2に示したように、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。

【結果と考察】*ab initio*計算(RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ)で得られた最安定な分子構造をFig. 3に示す。また同時に、O<sub>2</sub>-HClの構造を示す変数の定義も示した。*ab initio*計算によるとO<sub>2</sub>-HClの平衡構造は平面で、θ<sub>1</sub>=52.5°、θ<sub>2</sub>=15.5°、R<sub>cm</sub>=4.04 Åである。Fig. 4はθ<sub>1</sub>とθ<sub>2</sub>に対する2次元のポテンシャルエネルギー曲面を表しており、横軸は酸素分子の角度(θ<sub>1</sub>)で、縦軸は塩化水素分子の

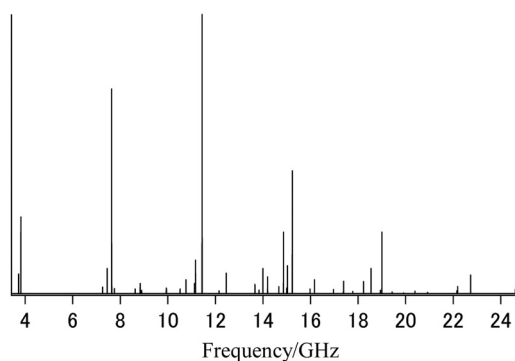


Fig. 1. 観測された全スペクトルのスティック図

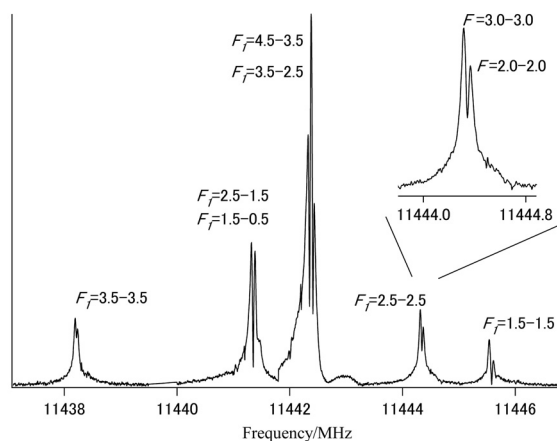


Fig. 2. 最も強い系列の、J=3-2遷移の超微細構造

角度 ( $\theta_2$ ) である。エネルギーは重心間距離 ( $R_{cm}$ ) を最適化して得た。最も低い異性化の障壁は両方の分子が直線に並んだ構造 ( $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$ ) で、その高さは  $47.1\text{cm}^{-1}$  しかない。

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  $\theta_2$  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 ( $eqQ_{aa}^0$ ) から、下記の式によって推定される。

$$eqQ_{aa} = eqQ_{aa}^0 \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_2 - 1}{2} \right\rangle$$

$eqQ_{aa}^0$  に文献値を用いて、上記の式で  $\theta_2$  は  $45.1^\circ$  と決められた。この値は *ab initio* 計算の最安定構造での値  $15.5^\circ$  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<sup>[1]</sup>。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  $\theta_1$  に依存する。このハミルトニアンを用いて、 $\theta_1$  と重心間距離 ( $R_{cm}$ ) と遠心力補正項と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 Fig.3 に示す。

超微細構造定数を Table 1 に示す。一部の定数はこの構造における *ab initio* 計算の結果に固定した。 $eqQ_{aa}$  の値は比較的よく一致しているものの、双極子-双極子相互作用定数、 $c$ 、があまりよく一致していない。錯体内での大振幅振動がこの不一致にも影響していると考えられる。

この研究により、最も強い系列については、Fawzy 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回転定数、また超微細構造定数を決定することができた。しかしながら、他の系列についてはまだ未同定のままである。

#### 【参考文献】

[1] W. M. Fawzy, J. Mol. Spectrosc., **160**, 84 (1993)

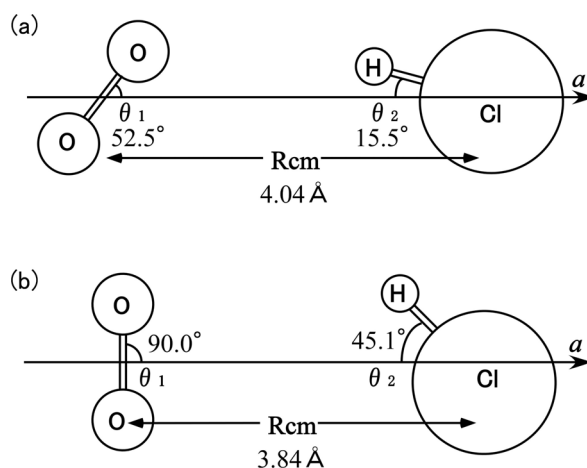


Fig. 3. *ab initio* 計算で求めた最安定構造 (a) と解析によって決定された錯体の構造 (b)。 $\theta_1$  は酸素分子の分子軸と錯体軸のなす角度。 $\theta_2$  は塩化水素分子の分子軸と錯体軸のなす角度。 $R_{cm}$  は酸素分子の重心と塩化水素分子の重心との間の距離。

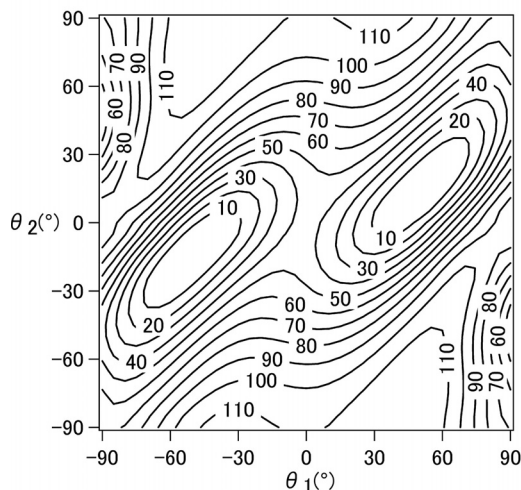


Fig. 4.  $\text{O}_2\text{-HCl}$  の二次元ポテンシャルエネルギー曲面。この図は 91 点の計算から作られている。それぞれの点のエネルギーは RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルで計算され、BSSE 補正と  $R_{cm}$  の最適化を行って得た。異性化の障壁は  $47\text{cm}^{-1}$  程度である。

Table 1. 実験値の解析結果と *ab initio* 計算結果

	experiment	<i>ab initio</i>
$eqQ_{aa}$	-16.70(3)	-23.89
$b_F(\text{Cl})$	0.0562 <sup>a</sup>	0.0562
$c(\text{Cl})$	-0.3(3)	0.431
$b_F(\text{H})$	-0.03346 <sup>a</sup>	-0.03346
$c(\text{H})$	3.9(8)	13.5

a. *ab initio* 計算の結果に固定