

大気分子錯体  $N_2-H_2O$  の理論研究

(首都大学東京) ○間宮 正輝, 岩瀬 響, 北山 清章, 橋本 健朗

Theoretical study of atmospheric molecular complex,  $N_2-H_2O$ 

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Masaki Mamiya, Hibiki Iwase, Kiyooki Kitayama,

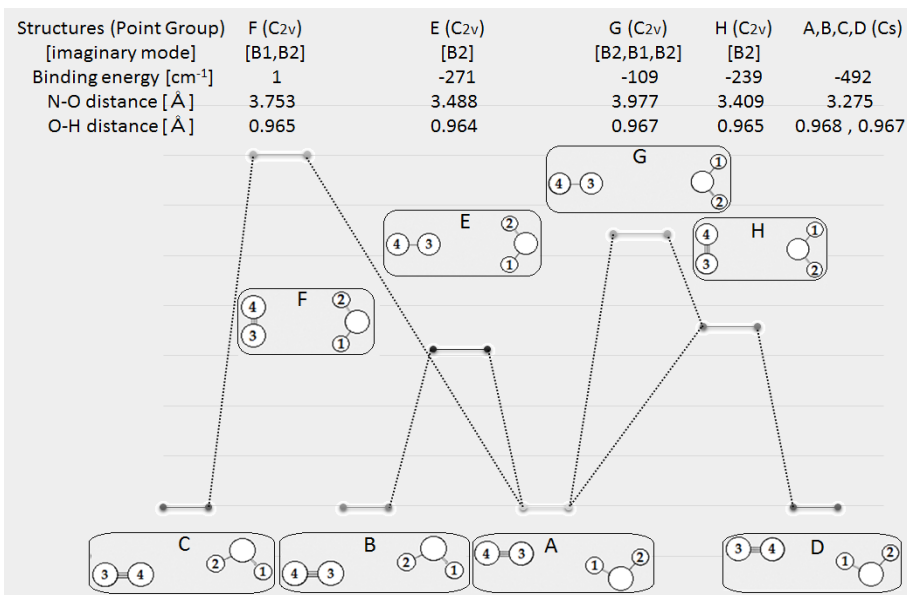
Kenro Hashimoto

**[序]** 大気の現在、過去、未来を知る上でそこに存在する分子に関する精密な知識が不可欠である。水蒸気が種々の大気反応に関与する例が多数報告されている。我々は、放射熱収支にも寄与する可能性がある窒素と水との1対1錯体を対象に、振動回転準位、平衡定数と錯体で初めて活性となるモードや倍音、結合音を含め赤外強度の研究を進めている。

大気分子錯体は、結合エネルギーが小さくかつ多極小ポテンシャル面を持つため、高精度振動回転解析は難しい。本件研究では4E06に報告する方法を $N_2-H_2O$ に適用し問題を克服しながら、分子内、分子間振動の結合を高度に考慮できる方法論の開発も目的としている。

**[構造とエネルギー]** 図1にMP4(SDQ)/aug-cc-pVDZ法で計算したポテンシャルエネルギーダイアグラムと構造パラメーターを示した。最安定構造はNN-HOが擬直線型のAで解離極限より $492\text{ cm}^{-1}$ 低い。同種原子を区別すると、この構造には3つの置換異性体(B-D)が存在し、互いに分子面内での $N_2$ ,  $H_2O$ 内部回転で繋がっている。

図では両分子の逆旋的運動で至る構造をAの左側に、同旋的運動で繋がる構造を右側に描いた。 $C_{2v}$ 対称のEは、主として $H_2O$ が回転してAとBを結ぶ遷移状態で、Aより $221\text{ cm}^{-1}$ 高いが、解離極限より $271\text{ cm}^{-1}$ 低い。もう一つの $C_{2v}$ 対称構造

図.1  $N_2-H_2O$  錯体のポテンシャルエネルギーダイアグラム

Fは、 $N_2$ も $H_2O$ も大振幅内部回転振動をしてAとCを繋ぐが、エネルギーは解離極限より極僅

かに高い。この構造は面外振動に虚数の調和振動数( $63i\text{cm}^{-1}$ )を持ち、後述する H の置換異性体に繋がっている。

G と H は同旋的回転経路で A と D の間にある。エネルギーはそれぞれ  $383\text{cm}^{-1}$ 、 $253\text{cm}^{-1}$  だけ A より高く、解離極限より  $109\text{cm}^{-1}$ 、 $239\text{cm}^{-1}$  だけ低い。

最安定構造 A での回転定数は  $2.948\text{GHz}$  で、実験値は  $2.906\text{GHz}$ 、 $1.4\%$  程度の誤差となった。

**【振動回転】** 非調和振動数の計算値を表 1 に示した。v3,v1,v2 はそれぞれ、 $\text{H}_2\text{O}$  の非対称伸縮振動、変角振動、対称伸縮振動を、v4 は  $\text{N}_2$  の伸縮振動を表す。錯体の振動解析は最安定構造 A を原点として計算したポテンシャル面に基づい

表.1  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  錯体、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分子の振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

v3	v1	v2	v4	$\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$		$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$		実験
				V-SCF	V-CI		V-SCF (V-CI)	V-SCF	
0	0	1	0	1664	2011		1593	1584	1595
0	0	0	1	2291	2673	2293			2330
0	0	2	0	3326	3734		3165	3129	3151
0	1	0	0	3623	4002		3719	3650	3657
1	0	0	0	3821	4110		3881	3730	3756
0	0	0	2	4535	4535	4552			

ている。単量体については、VSCF レベルでも実験とよい一致を示したが、錯体では VCI でも振動数を過大評価している。低振動数の分子間振動準位や回転準位が多数となるため、CI に取り込む分子内振動励起配置数が不足しているためである。

図 2 に  $300\text{K}$  でシミュレーションした振動回転スペクトルを示した。 $1000\text{cm}^{-1}$  以下の強い遷移群は主として回転と分子間振動の励起による。これらよりずっと弱い、 $2000\text{cm}^{-1}$ 、 $3000\text{cm}^{-1}$  付近に集中する遷移群、 $4000\text{cm}^{-1}$  以上に集中する遷移群がある。順に  $\text{H}_2\text{O}$  の変角と  $\text{N}_2$  の伸縮、変角の倍音、OH の伸縮振動に対応する領域で、拡大すると構造を持っていることが解る。回転や分子間振動の励起準位からの遷移、結合状態への遷移が重なっていると考えられ、詳細な解析を進めている。また実大気での吸収と温度依存性を精密に理解するため、さらに大域的なポテンシャルでの振動解析に取り組んでいる。

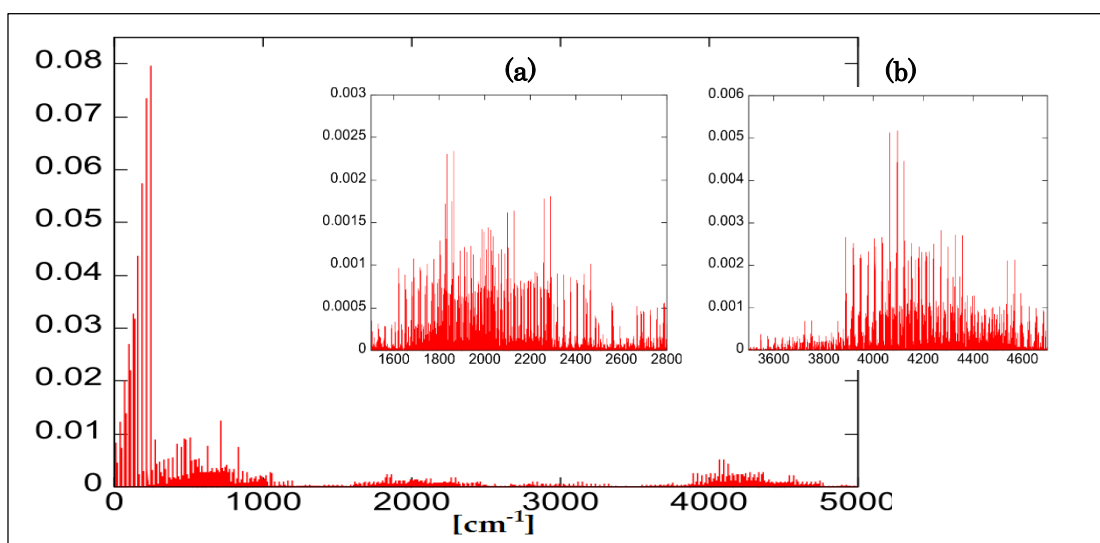


図.2  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  錯体の振動回転スペクトルのシミュレーション結果( $300\text{K}$ )

(a)  $1500\text{-}2800\text{cm}^{-1}$  (b)  $3500\text{-}4700\text{cm}^{-1}$