

3A02

O₃-H₂O錯体の赤外吸収スペクトルによる帰属とその特異的な光反応

(東工大院理工¹、群馬高専²) 柘植雅士¹、辻和秀²、河合明雄¹、渋谷一彦¹

[序] 地球対流圏に存在するO₃のうち~0.01%がO₃-H₂O錯体として存在すると見積もられている[1]。また、水錯体の形成により、O₃の光化学的性質が変化すると考えられている。O₃の紫外光分解により生成するO(¹D)が水蒸気と反応することで「大気の掃除屋」としてのOHラジカルが生成する。大気モデルの精緻化のため、O₃-H₂O錯体存在量のより正確な見積もり、及びその光反応メカニズムを詳細に検討する必要がある。存在量の見積もりには各振動モードの振動数や錯体の結合エネルギーが用いられる。高分解能の赤外吸収分光法により振動数を決定し、実験値と計算値の比較を通して量子化学計算による結合エネルギーの妥当性を評価することができる。また光反応に関して、(1)O₃単体の紫外光分解によるO(¹D)生成の量子収率が急激に小さくなる領域であり、(2)O₃単体の吸収が非常に弱い対流圏中でのフラックスが大きいλ > 310 nmの紫外光に着目した。

[実験]市販のオゾナイザーにより生成したO₃を用いて、様々な混合比のO₃/Ne、O₃/Water/Ne (Water: H₂O、D₂O、HDO)サンプルを作成した。サンプルを極低温(~6 K)に冷却されたCsI基板に吹きつけ、分解能 0.063 cm⁻¹のFTIR分光計により赤外吸収スペクトルを測定した。光反応の光源として超高圧水銀灯の313 nm光およびNd:YAGレーザーの3倍波(355 nm)を用いた。

[ab initio 計算]Gaussian03 プログラムを用いて、MP4(SDQ)、QCISD、CCSD(T)/6-311++G(d,p)レベルで構造最適化、基準振動解析を行った。結合エネルギーの算出に当たっては、QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd)を用い、基底関数の重ね合わせ誤差はCounterpoise法により補正した。

[結果と考察]図1にオゾンの非対称伸縮振動領域のスペクトルを示す。H₂Oを含まないサンプル(図1(a))では1038.7および1039.9 cm⁻¹の二つに分裂したO₃単体の非対称伸縮振動が観測された。10 K程度でのアニーリングを行うと、1038.7 cm⁻¹バンドはブルーシフトし、1039.9 cm⁻¹のバンドはシャープになった。これらバンド位置のシフト・形状変化から1038.7 cm⁻¹バンドは準安定サイト、1039.9 cm⁻¹バンドは安定サイトによるものと思われる。O₃/H₂O/Ne=1/5/4000 サンプルで測定した赤外吸収スペクトル(図1(b))ではO₃単体の2つのバンドに加え、1045 cm⁻¹付近に新たな吸収が観測された。H₂Oを含むサンプルでのみ観測されたことから、O₃-H₂O錯体によるものと考えられる。過剰量の水を含むサンプル(O₃/H₂O/Ne=1/50/4000)において新たなバンドは見られず、1045 cm⁻¹付近の相対強度が大きくなった。このことはO₃-(H₂O)_n (n≥2)の吸収がO₃-H₂O(1:1)錯体と重なっている、もしくは、ネオンマトリックス中でO₃-(H₂O)_n (n≥2)が生成しづら

いことを示唆している。

図2にH₂Oの変角振動領域のスペクトルを示す。O₃を含まないサンプルの参照スペクトル(図2(a))に対し、O₃を含むサンプル(図2(b))でO₃-H₂O錯体と思われる新たなバンドが1598.3 cm⁻¹に観測された。H₂O単体の0_{0,0}-0_{0,0}遷移や(H₂O)₂錯体のプロトン受容体と同程度の振動数を示したこ

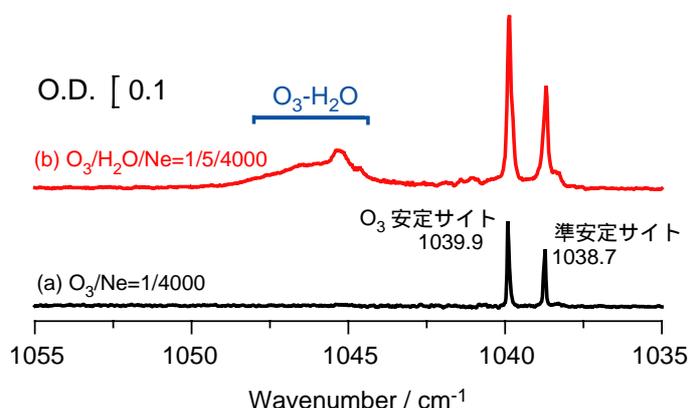


図1 O₃非対称伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル

とから、O₃-H₂O錯体中に強い水素結合が存在しないことがわかる。D₂O、HDOの場合も同様の結果が得られた。

帰属のため、O₃-H₂O錯体の構造最適化計算を行った。Tachikawa and Abeによる報文[3]を参考に、数多くの初期構造を検討した。Tachikawaらの3種の構造に加え、図3に示したような、H₂Oの酸素原子がO₃の中心酸素原子に向かって配位したdouble-decker型の構造(C_s対称)が得られた。得られた幾何構造で基準振動解析を行った。図3に示した構造のみ全ての振動モードが正の振動数を示したため、double-decker型が唯一の安定構造であると考えられる。O₃の非対称伸縮振動及びH₂Oの変角振動が高波数側にシフトすると計算され、観測結果と一致した。また、結合エネルギーは約1.9 kcal/molと計算された。

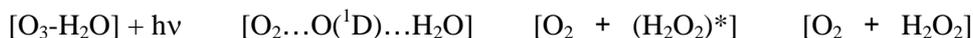
次に、紫外光による光反応について検討を行った。313、355 nm照射のいずれにおいても、O₃単体、O₃-H₂O錯体の減少、H₂O₂の生成がみられた。H₂O₂はHO_xサイクルにおいてHO₂の自己反応(HO₂ + HO₂ → H₂O₂ + O₂)により生成する。本研究において、HO₂ラジカル生成に必要な炭化水素、CO等が含まれていないこと、HO₂ラジカルが測定限界以下であったことは、他の経路によってH₂O₂が生成したことを示唆している。気相反応から類推すると、光反応の初期課程では



により(H₂O₂)^{*}が生成するものと考えられる。(H₂O₂)^{*}は速やかに分解し、2つのOHラジカルを生成する。Pehkonenらは、希ガスマトリックス中において、



という2段階の反応でH₂O₂が生成すると報告している[3]。しかしながら、本実験でOHラジカルが観測されなかったことから、ネオンマトリックス中におけるO₃-H₂O錯体の光反応ではOHラジカルの生成を介すことなく、(H₂O₂)^{*}が直接安定化されることでH₂O₂が生成したと考えられる。



この挿入反応の活性化エネルギーは0.2 kcal/molと見積もられており[4]、極低温マトリックス中においても反応の進行が期待できる。

[参考文献]

- [1] G. J. Frost and V. Vaida, *J. Geophys. Res.* **100**, 18803 (1995)
- [2] H. Tachikawa and S. Abe, *Inorg. Chem.* **42**, 2188 (2003)
- [3] S. Pehkonen *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7643 (1998)
- [4] R. Sayós, C. Oliva, and M. González, *J. Chem. Phys.* **115**, 8828 (2001)

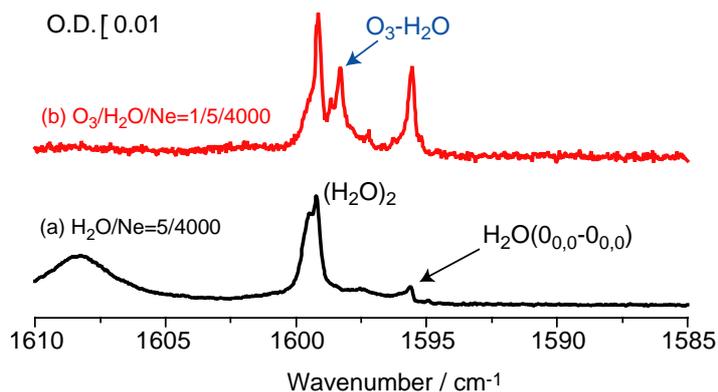


図2 H₂O変角振動領域の赤外吸収スペクトル

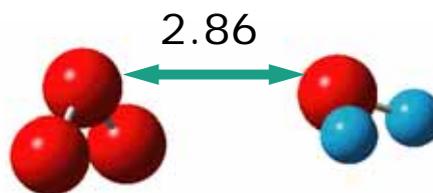


図3 QCISD/6-311++G(d,p)により計算されたO₃-H₂O錯体の安定構造