

## 炭酸分子のマイクロ波分光

(東大院総合<sup>1</sup>・東大院理<sup>2</sup>) ○森哲也<sup>1</sup>・須磨航介<sup>2</sup>・住吉吉英<sup>1</sup>・遠藤泰樹<sup>1</sup>

【序】炭酸分子は科学の広い範囲において、基本的かつ重要な分子である。例えば生体の血液では、急激なpHの変化を抑える緩衝溶液としての役割を $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ と共に果たしている。また低温の星間塵表面で生成し、塵の温度上昇に伴い宇宙空間に放出される複雑な構造の有機分子のひとつとして、その星間空間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、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 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ろうと考えられている[1]。凝縮層では、水と二酸化炭素からできた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ろ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、その構造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す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]。

今回我々は*cis-cis*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ と*cis-trans*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ をパルス放電ノズルを用いて超音速ジェット中に作り出し、FTMW分光器でそれらの純回転遷移を観測した。これは気相での炭酸分子の最初の直接検出である。またこれらの分子の重水素置換体も観測し、*cis-cis*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ と*cis-trans*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ の $r_0$ 構造を決定した[5]。

【*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[6]。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。*cis-trans*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ が $C_s$ 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*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ は $C_{2v}$ 群に属し対称軸である*b*軸方向のみに小さ

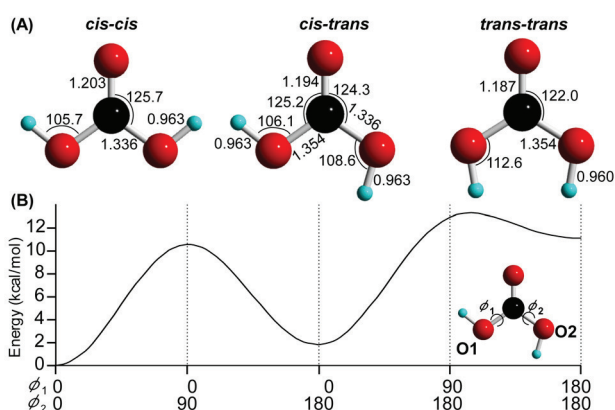


図1. 3つの異性体の構造(A)とその異性化のポテンシャルエネルギー(B)

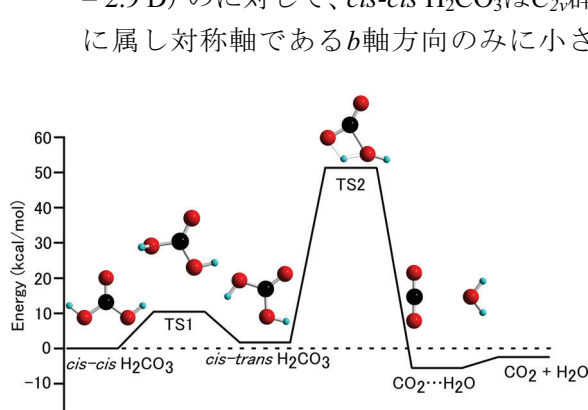


図2. 炭酸分子の水と二酸化炭素への分解のエネルギー図

な双極子モーメントを持つ ( $\mu_b = 0.2 \text{ D}$ )。また *cis-cis*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  と *cis-cis*  $\text{D}_2\text{CO}_3$  は二つの同等な水素核または重水素核を有しているため *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が、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、パルス放電ノズル内で放電しつつ背圧 3 気圧で真空中に噴出することによって、超音速ジェット中に生成した。純回転スペクトルは 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を用いた。また水の代わりに重水を液溜めに入れて用いることで、重水素置換体のスペクトルも観測することができた。

**【結果・考察】** 実験の結果、*cis-cis*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  に対応する *b*-type 遷移 7 本と、その重水素置換体 *cis-cis*  $\text{D}_2\text{CO}_3$  の 8 本の回転遷移が観測された。また *cis-trans*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  に関しては、*a*-type 遷移と *b*-type 遷移の両方を含む合計 25 本の遷移が観測され、またその重水素置換体 3 種すべての遷移を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  $0.1 \text{ u}\text{\AA}^2$  程度と小さい正の値となり、これらの分子が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。

この研究で孤立状態の二つの炭酸分子異性体、*cis-cis*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  と *cis-trans*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  が気相状態で安定に存在していることも確認し、その構造を決定した。さらに今後、電波望遠鏡による星間空間での検出が期待される。

### 【参考文献】

- [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] T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **130**, 204308 (2009).
- [6] P. P. Kumar, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, *J. Chem. Phys.* **126**, 204315 (2007).

表 1.  $r_0$  構造と *ab initio* 構造<sup>a</sup>

<i>cis-cis</i> $\text{H}_2\text{CO}_3$	$r_0$ structure	<i>ab initio</i> <sup>b</sup>
$r(\text{C}=\text{O})$ (Å)	1.20243(28)	1.203
$r(\text{C}-\text{O})$ (Å)	1.33951(14)	1.336
$\angle(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ (°)	125.6941(95)	125.7
$r(\text{O}-\text{H}/\text{D})$ (Å)	0.968 <sup>c</sup> / 0.963 <sup>d</sup>	0.963
$\angle(\text{C}-\text{O}-\text{H}/\text{D})$ (°)	105.7 <sup>d</sup>	105.7
<i>cis-trans</i> $\text{H}_2\text{CO}_3$	$r_0$ structure	<i>ab initio</i> <sup>b</sup>
$r(\text{C}=\text{O})$ (Å)	1.18788(94)	1.194
$r(\text{C}-\text{O}_{cis})$ (Å)	1.3447(13)	1.354
$r(\text{C}-\text{O}_{trans})$ (Å)	1.3568(17)	1.336
$\angle(\text{O}=\text{C}-\text{O}_{cis})$ (°)	126.78(15)	125.2
$\angle(\text{O}=\text{C}-\text{O}_{trans})$ (°)	122.94(12)	124.3
$r(\text{O}_{cis}-\text{H}/\text{D})$ (Å)	0.968 <sup>c</sup> / 0.963 <sup>d</sup>	0.963
$r(\text{O}_{trans}-\text{H}/\text{D})$ (Å)	0.968 <sup>c</sup> / 0.963 <sup>d</sup>	0.963
$\angle(\text{C}-\text{O}_{cis}-\text{H}/\text{D})$ (°)	106.1 <sup>d</sup>	106.1
$\angle(\text{C}-\text{O}_{trans}-\text{H}/\text{D})$ (°)	108.6 <sup>d</sup>	108.6

<sup>a</sup> 括弧内は最小自乗解析の標準偏差

<sup>b</sup> CCSD(T)/cc-pVQZ レベルでの計算

<sup>c</sup> *ab initio* 値よりも  $0.005 \text{ \AA}$  長い値に固定

<sup>d</sup> *ab initio* 値に固定