

cis-HOCO ラジカルの純回転遷移の観測

(東大院総合) ○小山貴裕・住吉吉英・遠藤泰樹

【序論】

OHラジカルとCOの反応は、炭化水素の燃焼反応におけるCO₂生成過程や、対流圏で起きている化学反応[1]として注目されており、その反応経路について過去に多くの理論的研究が行われてきた[2]。

この反応中で *trans*-HOCO および *cis*-HOCO は最もエネルギーが低い中間体として考えられており(図 1,2)、これらの詳細な情報を得ることは反応経路全体を理解する上で重要である。実際 *trans*-HOCO については Sears らによって純回転スペクトルおよびレーザー磁気共鳴(LMR)スペクトルの観測が行われている[3]。更に最近、舟戸らによって超微細構造定数を含めた詳細な分子定数が決定された[4]。しかし、*cis*-HOCO に関してはCOマトリクス中での赤外分光研究が報告されたのみで[5]、気相中でのスペクトル観測の報告は無かった。これら二つの中間体のエネルギー差は、約 2 kcal/mol とそれほど差がないと予想されることから、シス体についても気相中で同様にスペクトルが観測できると考えられる。

本研究ではラジカル種を効率的に観測できる実験手法である、パルス放電ノズル(PDN)超音速ジェット法と組み合わせたフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法により *cis*-HOCO および *cis*-DOCO の純回転遷移を観測することに成功し、それらの分子定数を決定した。

【実験】

一酸化炭素 3 %をアルゴンで希釈した混合気体を水の入った液溜めに通しPDNで放電した後、チャンバー内に噴射することで超音速ジェット中に*cis*-HOCOを生成した。また重水素置換体では水の代わりに重水を用いた。UCCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZレベルの計算によって予測された*cis*-HOCOの遷移周波数付近を探索したところ、予想された領域に十数本の常磁性の遷移を観測した。超微細構造の予想値との比較から、その内の4本を*cis*-HOCOの $1_{01} - 0_{00}$ 遷移の超微細構造に帰属した(図3)。背圧 6 atm、放電電圧 2.0 kVの条件下でシス体の強度が最大になった。これらの吸収線をモニターしながら二重共鳴分光法を用いて 45 GHzの領域で $2_{02} - 1_{01}$ 遷移、154 GHzの領域で $1_{11} - 0_{00}$ 遷移の観測を行い、微細および超微細構造を含め合計 17 本の回転スペクトルを観測した。*cis*-DOCOについても同様の観測を行い、合計 31 本の回転スペクトルを観測した。

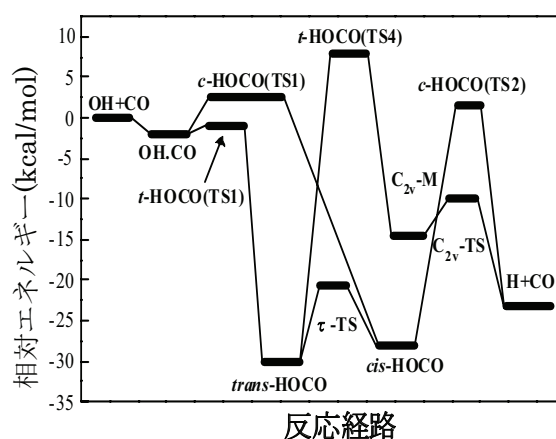


図 1. OH+CO→H+CO₂反応のエネルギーダイアグラム

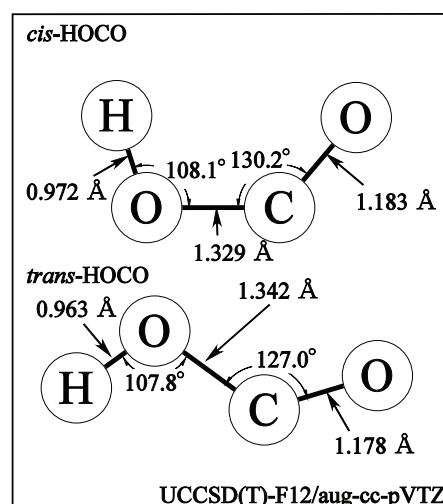


図 2. *cis*-,*trans*-HOCO の構造

【解析および考察】

実験から求められた分子定数が *ab initio* 計算と良い一致を示し、超微細構造も計算で予想された超微細構造定数によって矛盾なく説明され、さらに重水素置換体も予想された領域に観測されたことから、今回観測したスペクトルは *cis*-HOCO のものと結論した。

解析には核スピンの影響を考慮した二重項非対称こま分子のハミルトニアンを用い、両同位体について観測した遷移周波数を実験誤差内で再現する事ができた。最小二乗解析により決定した分子定数を表 1 に示す。

ab initio 計算によると、HOCO の不対電子は主に炭素原子核上に存在すると予想される (図 4)。その傾向はシス体、トランス体ともに同じである。しかし、水素原子核への不対電子軌道の張り出しを見るとトランス体に比べてシス体の方が大きい。このような不対電子軌道の違いはフェルミ接触相互作用定数 a_F の値の違いとして現れる。実際、表 1 の値は、表 2 に示すトランス体の値と比べて大きな正の値となった。また、決定した超微細構造定数は *ab initio* 計算とも良い一致を示しており、この不対電子密度の予想は妥当だと思われる。

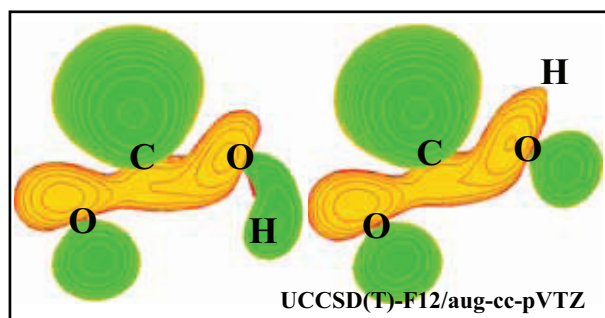


図 4. シス(左)、トランス(右)の不対電子軌道

【参考文献】

- [1] T. Rockmann, C. A. M. Brenninkmeijer, G. Saueressig, *et al.*, *Science*, **281**, 544 (1998)
- [2] R. Valero, M. C. V. Hemert, G. J. Kroes, *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 236 (2004)
- [3] H. E. Radford, M. A. Moore, T. J. Sears, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, 165, 137 (1994)
- [4] 舟戸渉, 住吉吉英, 遠藤泰樹, 分子構造討論会 2P121 (2005)
- [5] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **54**, 927 (1971)

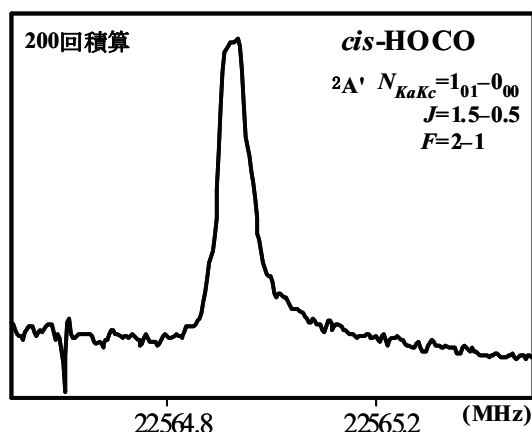


図 3. 観測された $1_{01} - 0_{00}$ 遷移

表 1. 決定されたシス体の分子定数 (MHz)

	HOCO	DOCO
A	142944.6498(46)	110102.3507(23)
$(B+C)/2$	11284.8157(34)	10877.4868(12)
Δ_N	0.00972(44)	0.01169(17)
ϵ_{aa}	1061.582(12)	817.668(fix)
ϵ_{bb}	8.9181(83)	7.1724(51)
Δ_N^S	—	-0.00513(43)
a_F	82.8129(98)	12.3728(16)
T_{aa}	0.868(12)	0.1828(34)
T_{bb}	7.626(18)	1.153(16)
χ_{aa}	—	-0.1328(86)
χ_{bb}	—	0.274(12)
σ_{fit}	0.0099	0.0049

表 2. トランス体の a_F の値 (MHz)

	HOCO	DOCO
a_F	-6.8810 (58)	-0.9708(23)