

炭酸ラジカル(HCO₃)のマイクロ波分光

(東大院総合¹・群大工²) 本間俊介¹・森哲也¹・遠藤泰樹¹・住吉吉英²

【序】炭酸ラジカル(HCO₃)はOHとCO₂から構成される基本的な分子のひとつである。OHとCO₂は共に大気中に多く存在する分子であり、それらの分子種の関与する反応経路のひとつを明らかにするという点においてこのラジカルの観測は大気化学において重要である。また、COとHO₂の反応においても中間体として存在する可能性が報告されている¹。さらに、炭酸ラジカルは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、複雑な有機分子生成の鍵として、星間空間での存在が期待されている化学種でもある。

炭酸ラジカルは、炭酸分子と同様、近年まで直接観測されたことがなかったが、当研究室での炭酸分子の検出^{2,3}の際に初めて気相中でそのスペクトルが確認され、現在その詳細な観測を行っている。

【*ab initio*計算】*ab initio*計算(RCCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ, MPLPRO 2010.1使用)により、炭酸ラジカルの構造を予測した(図1)。計算では二つのCO結合は共鳴構造を持つことを示している。この構造から回転定数A、B、Cを予測した。他の分子定数、電子のスピン 回転相互作用定数 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 、電子スピン 核スピンの双極子 双極子結合定数 $T_{\alpha\beta}$ などはMP2/cc-pVQZ(Gaussian03)を用いて求めた(表1)。また、HCO₃は平面内のa軸、b軸双方に大きな双極子モーメントをもっている($\mu_a=2.5$ D, $\mu_b=1.6$ D)。これらの値をもとに遷移スペクトルを予測し、測定を行った。

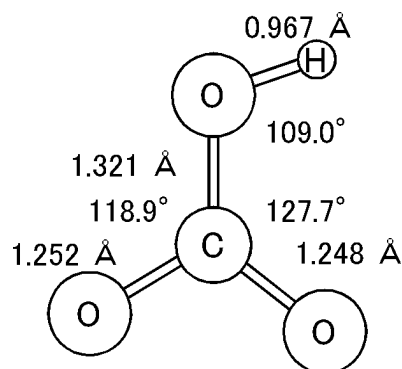


図1：炭酸ラジカルの構造

	MP2/vqz (MHz)
A	14175
B	11036
C	6205
ϵ_{aa}	-120.39
ϵ_{bb}	-4608.71
ϵ_{cc}	-44.77
T_{aa}	9.28
$T_{bb}-T_{cc}$	4.92
T_{ab}	1.20
b_F	5.11

表1：炭酸ラジカルの分子定数の計算値(MP2/vqz)

【実験】炭酸ラジカルは、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り、超音速ジェット中に生成した。純回転スペクトルはフーリエ変換マイクロ波分光器を用いて観測した。また、帰属を確定するためにFTMW-MW二重共鳴分光法を用いた。

【結果・考察】炭酸ラジカルは開殻分子であるため常磁性を持ち、電子スピンによる分裂と水素の核スピンによる超微細分裂を生じる。25 ~ 32 および 35 ~ 35.5GHz を掃引することで、これらの条件を満たすスペクトルを 17 組得ることが出来た。このうちの図 2 の A、B、C、D の 4 組については周波数が $D - A = C - B$ という関係を満たすことがわかった。*ab initio* 計算による分子定数を基に、この 4 組の遷移をそれぞれ、一方のスピン成分の 2_{12} 1_{11} 、 2_{02} 1_{11} 、 2_{02} 1_{01} 、 2_{12} 1_{01} (の遷移として帰属した。また、FTMW-MW 二重共鳴分光法⁴を用いることにより、4 組の遷移について A と B、B と C、C と D がエネルギー準位を共有することを確認した (図 3)。

ab initio 計算によるスピン - 回転定数を用いて 4 組の遷移周波数を二重項非対称コマのハミルトニアンでフィットしたが、得られた回転定数から算出した慣性欠損は非常に大きく、平面分子の条件を満たさないうえ、*ab initio* 計算の値を大きく外れてしまう。 b_b の値が 1/4 程度に小さいと仮定すると、*ab initio* 計算に近く、慣性欠損も 0 に近い回転定数が得られることが分かった。

スピン - 回転定数を実験から決定するためには、A、B、C、D のもう一方のスピン成分

の帰属が必要であるが、現在見つかっているスペクトルの中にはそれらしい組み合わせが見つからない。そのため、範囲を広げてもう一方のスピン成分の探査を進めている。

また、これとは別に HCO_3 内の OH 基の内部回転や酸素原子間のプロトン移動によるトンネリング分裂について検証した。しかし、*ab initio* 計算によるポテンシャル障壁を用いて分裂の値を見積もったが、この分裂は非常に小さい (1 MHz 以下) という結論に至った。

【参考文献】

- [1] T. L. Allen, W. H. Fink, and D. H. Volman, J. Phys. Chem. **100**, 5299 (1996)
- [2] Mori, T; Suma, K; Sumiyoshi, Y; Endo, Y; J. Chem. Phys., **130**, 044319 (2009).
- [3] Mori, T; Suma, K; Sumiyoshi, Y; Endo, Y; J. Chem. Phys., **134**, 204308 (2011).
- [4] Y. Sumiyoshi, H. Katsnuma, K. Suma, and Y. Endo, J. Chem. Phys., **123**, 054324 (2005)

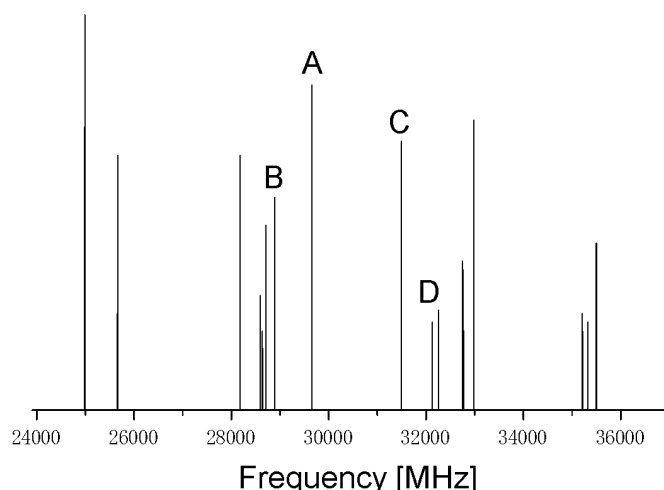


図 2 : 観測した炭酸ラジカルのスペクトル

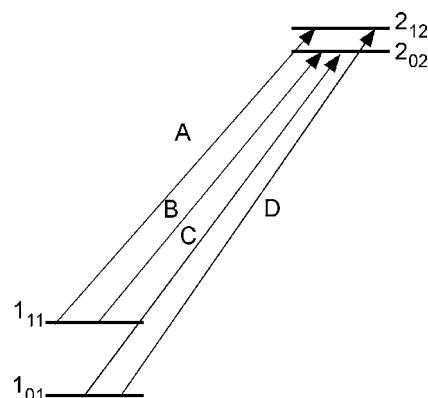


図 3 : A、B、C、D のエネルギー準位図