

trans-HOCO-H₂O錯体の純回転遷移の観測

(東大院総合*, 群馬大院工**) ○小山貴裕*・住吉吉英**・遠藤泰樹*

【序論】 OHラジカルは、大気中で起こる化学反応において様々な分子に対する酸化剤として大きな役割を果たす。そのOHラジカルの濃度は、大気中でのCOの酸化反応 ($\text{OH}+\text{CO}\rightarrow\text{H}+\text{CO}_2$) によって大きな影響を受けることが知られている。よって大気中でのOHラジカルの挙動を理解する上でも、この反応の詳しい知見は重要である。この反応は幾つかの中間体を経て進むことがわかっており、その中でも特にHOCOラジカルは最も安定な中間体であり、その存在がこの反応を特徴付けていると考えられている[1]。更にこの反応の反応速度は、水分子の濃度に影響を受けることがわかっている。水分子は大気中に普遍的に存在し、実際に様々な大気化学反応に影響を与えている化学種である。AloisioらはHOCOラジカルと水分子が錯体を形成することでHOCOラジカルの反応性に影響が現れるのでは無いかと推測した[2]。しかし、実験的にこの錯体を観測したという報告は今までなかった。そこで本研究では、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) 分光法を用いて、HOCO-H₂O錯体の観測を行った。

【実験】 試料気体は、一酸化炭素をアルゴンで12%に希釈した混合気体を水の入った液溜めに通し水蒸気を含ませたものを使用した。これをPDNで背圧4.5 atm、放電電圧1.5 kVでチャンバー内に噴射することで超音速ジェット中にHOCO-H₂O錯体を生成した。また、試料気体中の水分子の濃度を調整するために液溜めの底にペルチエ素子を取り付け、水の温度を0~30 °Cの範囲で変化させて実験を行った。その結果、0 °C付近で最もスペクトルの強度が強くなった。

この錯体の構造について説明する。モノマーであるHOCOラジカルには二つの構造異性体、*trans*-HOCO、*cis*-HOCOが存在し、*trans*型が最安定、*cis*型が準安定状態となっている。AloisioらはHOCO-H₂O錯体の構造として図1 (a) に示すような*cis*型と水分子の環状構造を提案した[2]。しかし、我々が行ったRCCSD(T)/aug-cc-pVTZレベルの計算から (b) に示す*trans*型に水分子が付いたCs構造の方が200 cm⁻¹程より安定であることが推測された。そこで本実験では、この*trans*-HOCO-H₂O錯体を観測対象とした。

この構造を元に14 GHz付近に3₀₃-2₀₂遷移が現れると予想し探索したところ、数十本の常磁性のラインがこの領域に観測された。それらは4本のラインが一組になっているものと、それがさらに三本に分裂しているものになって現れた (図2)。このことは水分子中の等価な水素核の交換による基底状態のトンネル分裂を考えると説明が付く。図3に錯体内での水分子の内部回転ポテンシャルを示す。ここでθは水分子のC₂軸の分子面内での傾き、φは分子面外への

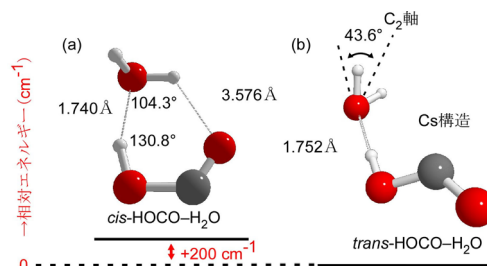


図1. RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでのHOCO-H₂O錯体の構造予想。

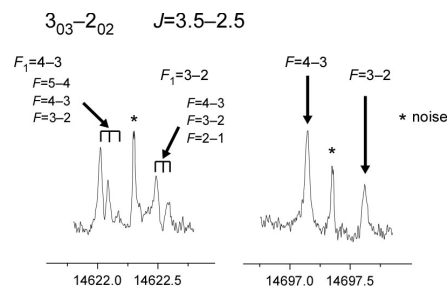


図2. 観測された二種類のスペクトルの一部。

傾き、そして各点でのエネルギーは cm^{-1} 単位で表してある。図の三つの極小値はエネルギー的に等価な構造である。これらの間のエネルギー障壁は 100 cm^{-1} 程であり、トンネリングによって等価な水素核の交換が可能である。同様の現象は類似錯体である $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体でも報告されている[3]。 $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体の場合、基底状態は A' と A'' に分裂し、それぞれが水分子のパラもしくはオルソ状態と結びつく。今回観測された吸収線は A' と A'' 状態の $3_{03}\text{-}2_{02}$ および A'' の $3_{13}\text{-}2_{12}$ に個々に帰属することができた。これらのラインを最小二乗解析に組み入れその他の遷移についても観測を行った。現在までに A' 状態は回転遷移を6本、 A'' 状態は7本観測している。

【解析および考察】 観測された吸収線は A' 、 A'' 状態それぞれ別に二重項非対称こま分子のハミルトニアンを用いて解析した。最小二乗解析により決定された分子定数を表1に示す。決定された回転定数は両状態ともに $ab\text{ initio}$ 計算の予想値(2503 MHz)と良い一致を示した。また、超微細構造定数は trans-HOCO モノマーの実験値 ($a_F = -6.88 \text{ MHz}$, $T_{aa} = 23.32 \text{ MHz}$) [4]および、 $ab\text{ initio}$ 計算で予想された $T_{aa}(\text{H}_2\text{O}) = 2.92 \text{ MHz}$ と近い値となった。このことから今回観測された一連の吸収線は $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体のもので間違いないと判断した。

ここで trans-HOCO のフェルミ接触相互作用定数 a_F の値を見てみると trans-HOCO の値より絶対値が若干小さくなっている。 a_F は水素原子上の不对電子密度に関連する定数であり、このことから水分子との錯体形成が、反応性に関連する不对電子軌道に影響を与えていることが実験的に確かめられた。類似錯体である trans-HOCO-CO 錯体[5]や $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体[3]ではこのような傾向が現れていないことから、この錯体特有の現象だと考えられる。

$ab\text{ initio}$ 計算から trans-HOCO の水素原子と水分子の酸素原子間の距離は 1.752 \AA と予想され、これは今回の実験結果をよく再現している (図1)。この値は水二量体などの通常の水素結合 (2.019 \AA) に比べかなり短い値になっている。このことは、この錯体が通常の水素結合より強い結合を示すことを示唆している。実際、水二量体の結合エネルギーが 5.0 kcal/mol なのに対して、 $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体の結合エネルギーは $ab\text{ initio}$ 計算から 8.8 kcal/mol と算出される。これは $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の計算値、 9.4 kcal/mol と似た値となっている。このようにラジカルと水分子の錯体は比較的強い結合を持つので、 $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体が大気中に存在する可能性は十分にあると推測される。

【参考文献】

- [1] J. S. Francisco *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1519 (2010)
 [2] S. Aloiso *et al.*, *J. Phys. Chem., A*, **104**, 404 (2000)
 [3] K. Suma *et al.*, *Science*, **311**, 1278 (2006)
 [4] T. Oyama *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **134**, 174303 (2011)
 [5] 小山, 住吉, 遠藤, 第11回分子分光研究会, 広島 (2011)

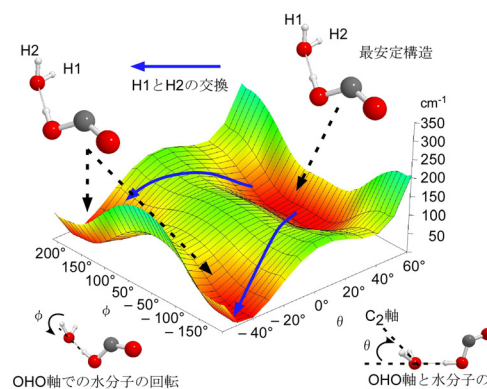


図3. RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルでの水分子の内部回転ポテンシャル。

表1. $\text{trans-HOCO-H}_2\text{O}$ 錯体の分子定数(MHz)。

	A'	A''
$(B+C)/2$	2450.0802(8)	2437.6869(13)
Δ_N	0.00247(3)	0.02507(4)
δ_N	0.0017(3)	0.00527(5)
ϵ_{aa}	162.9 ^a	162.9(2)
ϵ_{bb}	2.430 (9)	1.63(5)
ϵ_{cc}	-5.15 ^a	-5.15(5)
a_F	-3.12(6)	-3.44(10)
T_{aa}	24.66(3)	24.87(14)
$T_{aa}(\text{H}_2\text{O})$	-	2.53(7)
σ_{fit}	0.007	0.016

^a A'' の値に固定。