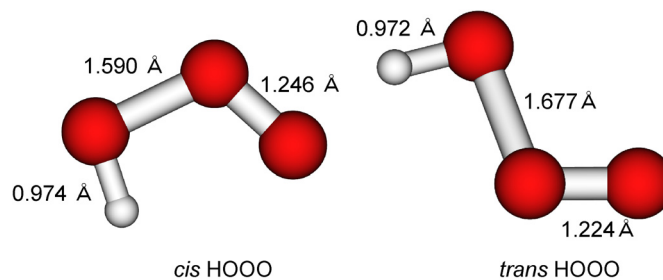


1D04 HOOO ラジカルの分子構造

(東大院総合) ○須磨航介、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】HOOO ラジカルは大気中の OH ラジカルのシンクとしてその重要性が古くから指摘されてきた。また、このラジカルは大気反応中で基本的な反応である $\text{H}+\text{O}_3\rightarrow\text{OH}+\text{O}_2$ 、 $\text{O}+\text{HO}_2\rightarrow\text{OH}+\text{O}_2$ の反応中間体と考えられ、大気、反応化学の分野において大きな興味を持たれてきた。しかし、その検出は極めて難しく、実験室での直接的な検出の報告は質量分析法¹、赤外マトリクス分光²によるもののみで、その分子構造、電子状態等基本的な情報は未だに殆ど明らかになっていない。このため、理論計算による研究が活発に行われているが、得られる結果は計算法により大きく異なる。最近の研究では多くが HOOO ラジカルの最安定構造を平面 *cis* 構造(図 1)と結論している。本研究ではフーリエ変換型マイクロ波分光法及び二重共鳴分光法により HOOO ラジカルの純回転遷移を観測し、分子構造に関する詳細な知見を得ることができた。



MRCI(130,19e)/aug-cc-pVTZ

図 1 HOOO ラジカルの分子構造

【実験】HOOO(DOOO)ラジカルは、 $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ 0.15% を $\text{O}_2:\text{Ar}=4:6$ の混合ガスで希釈した試料ガスを背圧 5 気圧でパルス放電ノズルから噴射し生成した。生成は O_2 濃度に対して敏感で、通常行われるように少量の H_2O と O_2 の混合ガスを大量の Ar で希釈した試料ガスではスペクトルは観測されなかった。HOOO(DOOO)ラジカルの *a*-type 及び *b*-type の純回転遷移を FTMW 分光法及び二重共鳴分光法により観測した(図 2)。観測された遷移が HOOO ラジカルのものであることは試料ガスの交換によるテスト、得られた回転定数が *ab initio* 計算の結果と比較的合うこと、重水素化物の観測により確かめた。実際に観測を行った遷移とエネルギー準位を

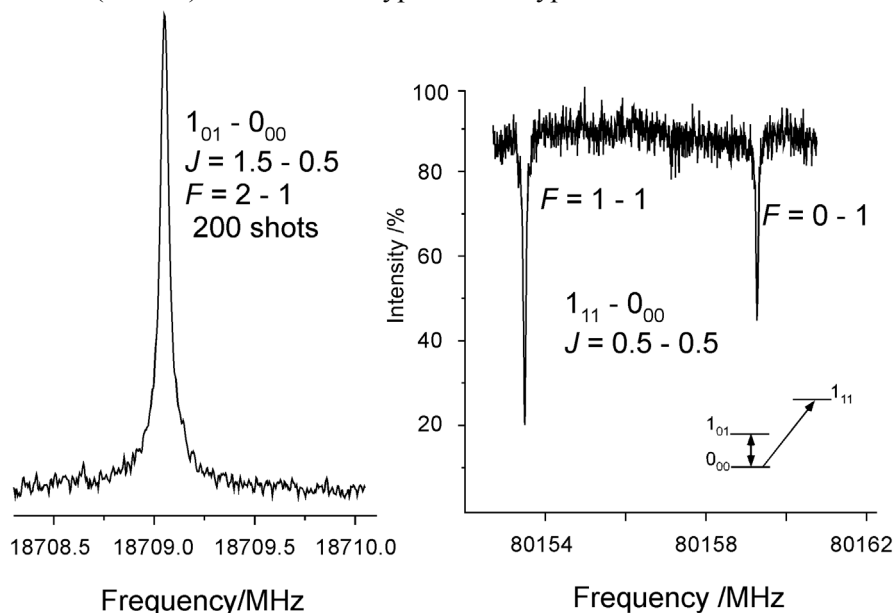


図 2 HOOO ラジカルの FTMW 及び二重共鳴スペクトル

図 3 に示す。FTMW 分光法で観測した遷移を点線、二重共鳴分光法で観測した遷移を実線で示している。HOOO ラジカルの場合 FTMW 分光法のみで観測可能な遷移は少ないが、二重共鳴分光を組み合わせることで $N=0-4$ 、 $K_a=0,1$ の全ての準位に関する情報を得ることができた。FTMW 分光での最適入射マイクロ波パルス幅は

$\pi/2$ パルスの条件できまり、実験から大まかに双極子能率の大きさを見積もることが出来る。HOOO の μ_a の大きさは DOOO に比べ約半分程度であることが分かった。慣性主軸の変化、大振幅のねじれ振動の影響を考慮してもそれ程大きな変化は考えにくく、H 体、D 体何れかで何らかの振電相互作用を受けていると考えられる。

【解析、議論】 Watson の *A*-reduced ハミルトニアンを用いて観測した遷移の解析を行った。決定した分子定数を表 1 に示す。最小二乗解析の残差はほぼ実験誤差と同程度であった。慣性欠損は H 体と D 体で面内、面外振動の寄与の微妙なバランスで符号が異なるが、

$\Delta I(\text{HOOO})=0.0123$ 、 $\Delta I(\text{DOOO})=-0.0413 \text{ amu } \text{\AA}^2$ と小さな値をとることから、HOOO は平面構造をとっていると結論した。また、実験結果から得られた回転定数は高精度 *ab initio* 計算である MRCI(13o,19e)/avtz による *trans* 構造 (図 1、表 2) のものと良く一致し、*cis* 構造を最安定とする近年の理論計算による報告とは異なる。 ϵ_{aa} が負で大きく、 ϵ_{cc} が小さな値を持つことから

HOOO の電子基底状態は 2A であることが分かる。HOOO のフェルミ接触相互作用定数 a_F は類似分子の水素核のものに比べかなり小さい。また、通常の“硬い”平面分子であれば、不對電子が面外にある場合、 a_F はスピン分極のため負の値になるが、HOOO では正である。これは面外のねじれ大振幅振動の影響で非平面構造での不對電子の寄与が無視出来ないためである

と考えられる。講演では、実験と並行して進行中の高精度 *ab initio* 計算の結果も含め、より詳細な議論を行う。

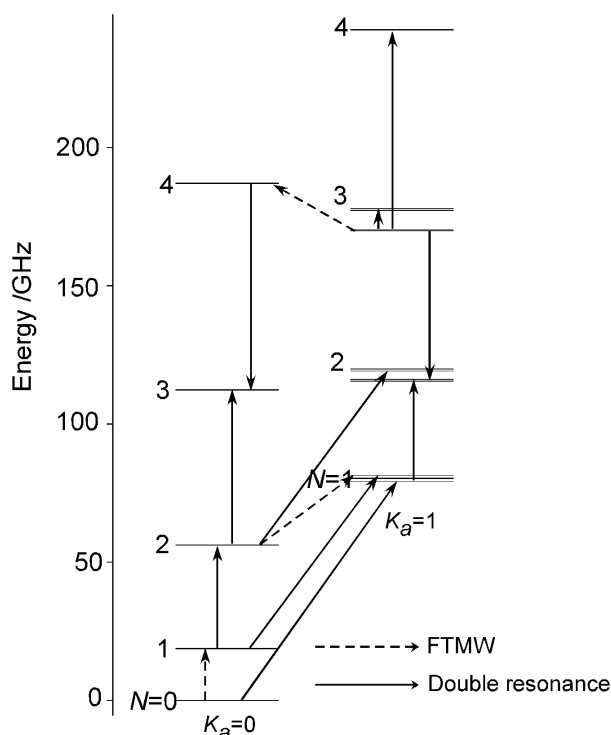


図 3 HOOO ラジカルの回転エネルギー準位図
表 1 HOOO の分子定数 (MHz)

| | | | |
|-------------------------------------|----------------|--------------------------|-------------|
| <i>A</i> | 70778.1652(24) | a_F | 3.6587(30) |
| $(B+C)/2$ | 9368.55408(57) | T_{aa} | 8.4828(59) |
| <i>B</i> - <i>C</i> | 1236.7921(19) | T_{bb} | -6.8533(56) |
| Δ_N | 0.046461(30) | Δ_N^S | 0.00100(10) |
| Δ_{NK} | 0.15335(40) | Δ_{NK}^S | 0.0544(15) |
| δ_N | 0.00611(41) | | |
| ϵ_{aa} | -1252.5858(58) | $\sigma = 6.1\text{kHz}$ | |
| ϵ_{bb} | -106.2551(26) | | |
| ϵ_{cc} | -3.4954(24) | | |
| $ \epsilon_{ab} + \epsilon_{ba} /2$ | 42.45(11) | | |

表 2 回転定数(MHz)及び最適化エネルギー(cm^{-1})の比較

| | HOOO | | | DOOO | | | ΔE |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------|
| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | |
| <i>cis</i> | 66824 | 10986 | 9435 | 58304 | 10778 | 9096 | +93 |
| <i>trans</i> | 70676 | 10103 | 8839 | 67765 | 9502 | 8333 | 0 |
| 実験値 | 70778 | 9987 | 8750 | 67857 | 9449 | 8299 | |

¹F. Cacace, G. de Petris, F. Pepi, A. Troiani, Science **285** 81 (1999)

²B. Nelander, A. Engdahl, T. Svensson. Chem. Phys. Lett. **332** 403 (2000)