

FTMW 及び FTMW-DR 分光法による trans-HOCO

及び DOCO の超微細構造の観測

(東大院総合) ○舟戸渉、住吉吉英、遠藤泰樹

【序】

HOCO ラジカルは、二酸化炭素生成の反応過程で中間生成物として発生する重要なラジカルであり、20 年ほど前から分光学的な研究や計算が行われてきた。OH と CO から二酸化炭素が生成する反応は、右図のような経路を通り、HOCO のポテンシャルエネルギー曲面上で進行する。中でも trans-HOCO ラジカルはこの反応過程で、もっともエネルギーの低い中間体であり、これまでもさまざまな研究が行われてきた。

ミリ波分光¹⁾や LMR²⁾によって N の大きな純回転遷移が観測され分子定数が決定されているが、微細構造定数や水素核に起因する超微細構造はまだ確実とはいえない。当研究室では N の値の小さい回転遷移に対応する、比較的低い周波数を高分解能で観測できる手段が整っていることから、より詳しい超微細構造定数を決定することにした。また、重水素置換体である DOCO についても観測を試みた。

【実験】

実験はフーリエ変換型マイクロ波 (FTMW) 分光法および FTMW-DR (二重共鳴) 分光法を用いて行った。このラジカルの生成に関しては二酸化炭素の生成過程であることから様々な生成方法が考えられるが、生成効率や手軽さなどの面から試行錯誤した結果、 H_2O 0.2% と一酸化炭素 12% を Ar 10 atm で希釈した試料を PDN (パルス放電ノズル) で放電することとした。DOCO については D_2O の入った液だめを通すことで混合した。HOCO に対しては、FTMW によって微細・超微細構造を含めた $1_{01}-0_{00}$ の a -type 遷移 6 本、FTMW-DR によって $2_{02}-1_{01}$ の a -type 遷移 10 本と $1_{10}-1_{01}$ の b -type 遷移 6 本を観測することができた。ま

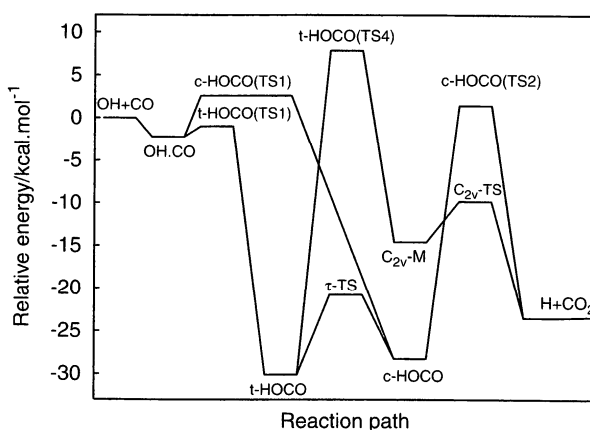
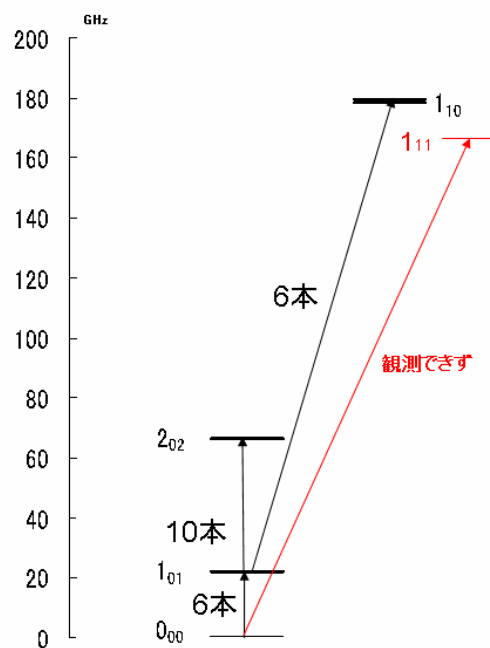
Figure.1 OH+CO→H+CO₂ の反応経路

Figure.1 HOCO の遷移

た、DOCO については、FTMW によって $1_{01}-0_{00}$ の *a*-type 遷移 9 本、FTMW-DR によって $2_{02}-1_{01}$ の *a*-type 遷移 18 本と $1_{11}-0_{00}$ の *b*-type 遷移 7 本を観測することができた。

【解析と考察】

解析は過去の論文のデータ¹⁾と合わせて行った。ミリ波分光による 230GHz から 300GHz 領域のデータと本研究で得られた遷移を、二重項状態の非対称コマハミルトニアンで同時に最小二乗解析を行った。ハミルトニアンは過去に使われたものに超微細構造の項を加えた。また、観測精度の違いからそれぞれの周波数データに FTMW : FTMW-DR : MMW¹⁾ = 1 : 1/100 : 1/10000 の重率をかけた。これらの遷移とは別に FIR-LMR による遷移²⁾も測定されているが、解析に Zeeman 効果を取り入れたハミルトニアンが必要であり、今回は同時解析を行わなかった。

決定された分子定数は Table.1 のとおりである。誤差が表示されていないものについては FIR-LMR の値²⁾に固定してある。最小二乗の標準偏差は HOCO、DOCO でそれぞれ 3.62kHz、2.78kHz と観測精度以内であった。遠心力歪定数については Sears たちによる FIR-LMR によって決められた値²⁾と少し異なるが、これは高次の遠心力歪定数を新たに考慮したためと考えられる。微細・超微細構造定数は新たに精度よく決定できた。

HOCO と DOCO に対して、Table.2 から超微細構造定数の比が 6.5 程度になることが期待される。実際 HO/DO ではこれが 6.4~6.6 程度になっているが、HOCO/DOCO では 6.2~7.1 程度と微妙なずれが生じた。同様に、HO₂/DO₂ でもこの比には 6.0~9.0 程度のずれが生じていることから、今回の結果は分子が大きくなったことによる振動の影響が現れていることを示している。また、 a_F が負の値をとるのは OH の σ 結合上の電子スピンと不対電子の相互作用によるスピン分極によるものであるが、HOCO では OH に比べ a_F の絶対値が小さくなっている。これは HOCO では、不対電子が OH の酸素上から炭素の方へ移ることにより、その相互作用が小さくなったためと説明できる。 T_{aa} も OH ラジカル単体の値よりも小さくなっているが、 T_{aa} は不対電子と水素核との距離の三乗に反比例することから、同様に不対電子が炭素核上へ移動したことによるものと考えられる。実際に不対電子の存在確率をモデル的に考えることにより、上記のことを実証した。

Table.1 分子定数

	HOCO	DOCO (MHz)
A	167768.295(48)	154685.580(56)
B	11433.432(14)	10685.9718(61)
C	10686.518(14)	9981.6064(61)
Δ_N	0.008833(84)	0.007295(38)
Δ_{NK}	-0.29617(42)	-0.17285(20)
Δ_K	23.5904(<i>fix</i>)	16.141(<i>fix</i>)
δ_N	0.001229(<i>fix</i>)	0.000803(83)
δ_K	0.101(41)	0.0779(<i>fix</i>)
Φ_N	-0.00000067(28)	0.00000048(14)
Φ_{KN}	-0.0001409(41)	-0.0000621(34)
ϵ_{aa}	1549.30(14)	1431.501(33)
ϵ_{bb}	9.57(<i>fix</i>)	7.11(<i>fix</i>)
ϵ_{cc}	-27.1995(41)	-24.2211(29)
a_F	-6.8797(36)	-0.9705(14)
T_{aa}	23.3228(65)	3.7325(28)
T_{bb}		-0.155(32)
χ_{aa}		0.0571(65)
Δ_K^s	-0.5405(89)	-0.3562(92)
σ	3.62(kHz)	2.78(kHz)

Table.2 同位体の比

同位体	核スピン	磁気双極子モーメント
H	1/2	+ 2.79277
D	1	+ 0.857409

Table.3

OH	
a_F	-74.04
T_{aa}	48.01

1)H.E.Radford, W.Weil, and T.J.Sears, *J.Chem.Phys.* **97**, 3996 (1992)

2)T.J.Sears,H.E.Radford, and M.A.Moore, *J.Chem.Phys.* **98**, 6624 (1993)

T.J.Sears,H.E.Radford, and M.A.Moore, *J.Mol.Spec.* **165**, 137 (1994)