

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

Microwave spectroscopy of the carbonate radical (HCO₃)

(The Univ. of Tokyo¹, Gunma Univ.²) Shunsuke Homma¹, Tetsuya Mori¹, Yasuki Endo¹, Yoshihiro Sumiyoshi²

The carbonate radical (HCO₃) in the gas phase has been successfully produced in a supersonic jet using a pulsed discharge nozzle, and pure rotational transitions of this molecule have been observed by Fourier-transform microwave spectroscopy. It is an important chemical species as a starting point of dissociation to CO₂ and OH. The present observation shows a possibility that the carbonate radical has an energy splitting by the tunneling effect.

【序】炭酸ラジカル(HCO₃)はOHとCO₂より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炭酸ラジカルの観測は大気化学において重要である。また、これ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。炭酸ラジカルは、当研究室での炭酸分子の検出の際に初めて気相中でそのスペクトルが確認され、現在その詳細な解析を行っている。今回の研究では、CO₂と水の混合気体をパルス放電ノズルにより放電することで超音速ジェット中にHCO₃を生成し、その純回転遷移はフーリエ変換マイクロ波分光器で観測した。

【*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。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)により求めた(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。

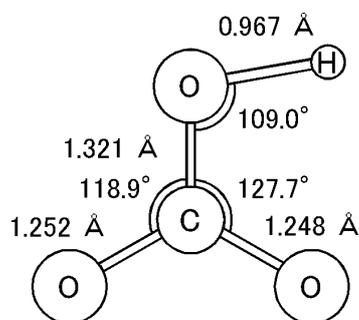


図1：炭酸ラジカルの構造

A (MHz)	14172
B (MHz)	11036
C (MHz)	6205
aa	-120.39
bb	-4608.71
cc	-44.77
$(\epsilon_{ab^+} \epsilon_{ba})/2$	616.43
$(\epsilon_{ab^-} \epsilon_{ba})/2$	-207.19
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二重共鳴分光法を用いた。

【結果・考察】実験の結果 $2_{12}-1_{11}$ 、 $2_{02}-1_{11}$ 、 $2_{02}-1_{01}$ 、 $2_{12}-1_{01}$ の遷移に由来すると考えられる4組のスペクトル(A, B, C, D)が得られた(図2)。この4組のスペクトルを再現する回転定数は求めることが出来ず、図2のようにAとCにずれが生じる。これは、水素原子の内部回転による炭酸ラジカル CO_2^- の二極小状態間のトンネル効果が大きいため、エネルギー準位の分裂が大きくなったためだと考えられる(図3、図4)。ここで図4の

E は約480MHzと見積もられた。この4組の遷移周波数は図4のような関係を満たすことが確認できたが、2つのスピン分裂のうち、どちらに帰属されるかは確認できていない。また、この他に8組のスペクトルを観測しているが、未だにどの遷移に帰属されるのか解析できていない。今後、これらのスペクトルの帰属を決定するとともに残りの観測可能なスペクトル線を探索し、炭酸ラジカルの分子定数を決定する。さらに、水の代わりに重水を用いて重水素置換体のスペクトルを観測することにより、炭酸ラジカルの構造を決定する予定である。

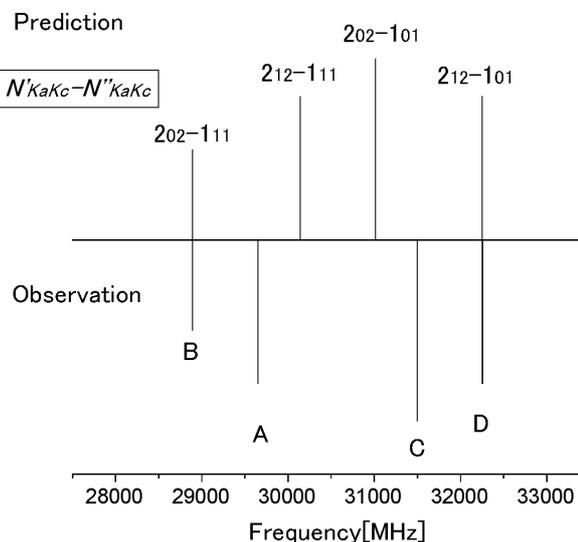


図2：炭酸ラジカルの回転遷移スペクトル

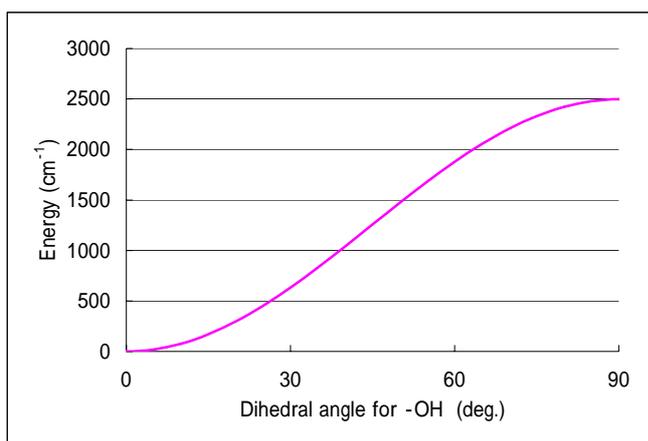


図3：平面外への水素原子の内部回転ポテンシャル

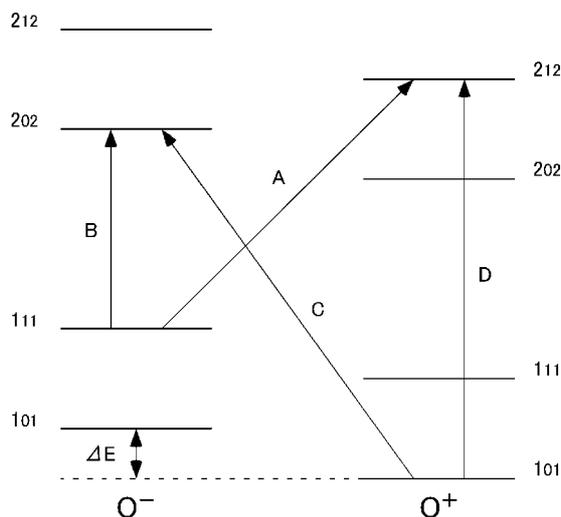


図4：トンネル効果により分裂したエネルギー

【参考文献】

- [1] Mori, T; Suma, K; Sumiyoshi, Y; Endo, Y; J. Chem. Phys., **130**, 044319 (2009).
- [2] Mori, T; Suma, K; Sumiyoshi, Y; Endo, Y; J. Chem. Phys., **134**, 204308 (2011).