

ラジカル分子錯体 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ のマイクロ波分光

○須磨航介*, 住吉吉英, 遠藤泰樹

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

○Kohsuke Suma*, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo

Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences,

The University of Tokyo

Abstract

Peroxy radicals and their derivatives are elusive but important intermediates in a wide range of oxidation processes. We observed pure rotational transitions of the water-hydroperoxy radical complex, $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$, in a supersonic jet by means of Fourier transform microwave spectroscopy combined with a double-resonance technique. The observed rotational transitions were found to split into two components because of the internal rotation of the water moiety. The molecular constants for the two components were determined precisely, supporting a molecular structure in which HO_2 acts as a proton donor to form a nearly planar five-membered ring with one hydrogen atom of water sticking out from the ring plane. The structure and the spectral splittings due to internal rotation provide information on the nature of the bonding interaction between open- and closed-shell species. They also provide accurate transition frequencies that are applicable to remote sensing of this complex, which may elucidate its potential roles in atmospheric and combustion chemistry.

【序】OH や HO_2 ラジカルは大気、燃焼、生物化学などあらゆる化学にとって基礎的なラジカルである。大気化学でも成層圏でのオゾンの破壊や対流圏での様々な分子の酸化など、広範囲で極めて重要な役割を果たす。しかし、実際の大気でのこれらのラジカルの果たす役割は必ずしも十分に解明されていない。例えば、 HO_2 の大気中の濃度がモデル計算と良く一致していない¹などの多くの問題が指摘されている。最近では、大気中に存在する水がこれらのラジカルと錯体を形成し、そのシンクとしてはたらく、あるいはその反応性を変化させるなどにより、これらのラジカルの関与する大気中の化学反応に重大な影響を与える可能性が高いと考えられるようになってきている。しかし、これらのラジカル錯体を実際に気相で検出した報告は極めて少ない。本研究ではラジカル分子錯体の中でも大気での重要性が最も高いと考えられている $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の気相での検出に初めて成功した²。

【実験】 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体は、酸素 10% を Ar で希釈したガスを水で満たしたタンクへ通し、これを背圧 4.5 気圧でパルス放電ノズル (1.5 kV) から噴射し生成した。これらの生成条件は $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の類似種である $\text{Ar}-\text{HO}_2$ よりむしろ HO_3 ラジカルのものに近い³。

まず、観測されたスペクトルの解釈に必要な理論計算結果を概説する。理論計算による $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の最安定構造は図 1 のようになる。錯体内で水分子は比較的自由に回転することができる。このことは、理論計算による分子間ポテンシャル (IPS) を見ると分かりやすい。水の内部回転角 ϕ 、 χ を図 2(a) のように定義し、二次元の IPS を描くと図 2(b) のようになる。図中の 4 つの極小は G_4 群の対称操作で結ばれるエネルギー的に等価な構造である。ここで G_4 群の対称操作は水の水素核の交換(12)、空間反転 E^* 、これらを同時に行う操作 (12)* からなる。 E^* 、(12)* に対する障壁は共に 200cm^{-1} 程度と低く、これらの対称操作が錯体内で許容(feasible)になり、その間のトンネル分裂により、振動準位の 4 重の縮重が解ける。

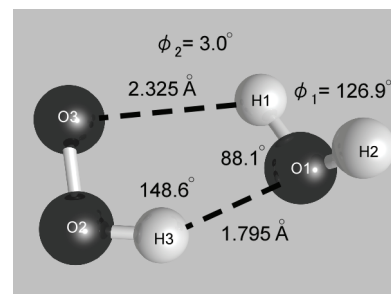


図 1 理論計算
(RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ)による
 HO_2-HO_2 錯体の最安定構造

* 現在の所属は分子科学研究所電子構造研究系

オルソ状態の水 ($I=1$) は B^+ または B^- の錯体の振動波動関数と結合し、パラ状態の水 ($I=0$) は A^+ または A^- の錯体の振動波動関数と結合する。実験では水分子の内部回転の基底状態である A^+ と、これと核スピン統計の異なる励起状態である B^+ または B^- のいずれか一方 (以下では B^+/B^- と略す) の回転遷移がほぼ同じ周波数領域に観測された。 B^+/B^- 状態のスペクトルは HO_2 ラジカルの水素核の核スピンによる大きな分裂と水の水素核の核スピンによる小さな分裂で帰属でき、 A^+ 状態のスペクトルは HO_2 ラジカルの水素核の核スピンによる分裂のみで帰属された。最終的に、FTMW 分光法、二重共鳴分光法により A^+ 状態、 B^+/B^- 状態共に $K_a=0$ の $N''=0-3$ 、及び $K_a=1$ の $N''=1$ の a 型遷移、 $N_{K_a, K_c} = 2_{12}-1_{01}$ 、 $1_{10}-1_{01}$ の b 型遷移を観測した。観測された A^+ 状態の遷移 34 本、 B^+/B^- 状態の遷移 96 本に対し、それぞれ独立に Watson の A -reduced ハミルトニアンを用いて最小二乗解析を行った。このときの残差はそれぞれ 11 kHz、12 kHz であった。

【議論】 決定した回転定数 (A^+) と *ab initio* 計算の値を表 1 に比較した。実験値は理論計算の平衡構造の値とは約 5% 程度ずれているが、 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の場合、水の内部回転による大振幅振動があることを考慮すれば、妥当な範囲内の誤差であると考えられ、実験値は理論計算による分子構造図 1 を支持していると考えてよい。実際、実験値は内部回転の遷移状態である TS1、TS2 の回転定数の中間の値を取っている (表 1)。慣性欠損の実験値は $-0.0922 \text{ u}\text{\AA}^2$ で負の値を取ることから非平面構造をとるが、理論計算の平衡構造での慣性欠損 $-1.0357 \text{ u}\text{\AA}^2$ に比べ、その絶対値がかなり小さな値であることから、平均構造は平面に近いと考えられる。 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の平衡構造の特徴を挙げる。錯体の構造は五員環構造で、水の分子間結合に関与していない一個の水素原子が五員環面から突き出している。理論計算によると図 1 の $\text{H3}\cdots\text{O1}$ 間の水素結合長は $1.795 \text{ \AA}$ で通常の $\text{H}\cdots\text{O}$ 間の水素結合長 (例えば水二量体では $2.019 \text{ \AA}$) に比べてかなり短い。水素結合長以外の構造パラメータを固定して実験値の回転定数 $(B+C)/2$ を再現する結合距離を求めるとこの値は $1.875 \text{ \AA}$ となり、主に零点振動の影響で計算による値より若干長くなっているが、それでもこの値は、通常の水素結合長に比べるとかなり短い。これは $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の水素結合が他の類似分子の水素結合に比べて、かなり強いことを反映していると考えられる。理論計算による $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の結合エネルギーは、 9.4 kcal/mol であり、 H_2O 二量体の 5.02 kcal/mol や $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$ 錯体の 5.6 kcal/mol に比べると約 2 倍である。この結合エネルギーの理論計算値の妥当性は、遠心力歪み定数の実験値 ($\Delta_N=37.45(11) \text{ kHz}$, $\delta_N=6.43(14) \text{ kHz}$) が理論計算 ($\Delta_N=39.51 \text{ kHz}$, $\delta_N=6.69 \text{ kHz}$) と良く一致することから確かめることができた。この分子間結合の強さの原因については明確な説明が出来ていない、しかし、このような強い分子間結合を形成していることが実験的に確かめられたことで、大気でもかなりの量の錯体が生成され重要な役割を果たしている可能性が高まった。

【参考文献】

¹Y. Kanaya et al., *H. J. Geophys. Res.*, **105**, 24205 (2000) など。 ²K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **311**, 5765 (2006)。 ³K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **308**, 1885 (2005)。

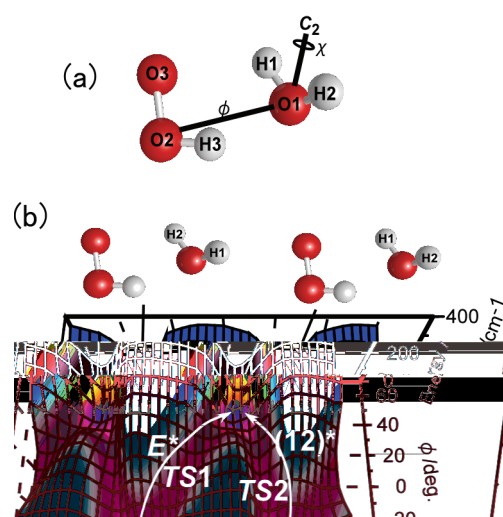


図 2 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の内部回転角の定義 (a) と理論計算 (B3LYP/aug-cc-pVDZ) による $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の分子間ポテンシャル (b)

表 1 $\text{H}_2\text{O}-\text{HO}_2$ 錯体の回転定数の比較 (MHz)

	<i>ab initio</i>			実験 (A^+ 状態)
	平衡	TS1	TS2	
<i>A</i>	31806	32552	34064	32896
<i>B</i>	5968	5875	5074	5655
<i>C</i>	5077	4976	4509	4829