

trans-HOCO-H₂O錯体の純回転遷移の観測

(東大院総合^a、群馬大^b) ○小山貴裕^a・中島正和^a・住吉吉英^b・遠藤泰樹^a

Observation of the pure rotational spectra of *trans*-HOCO-H₂O complex.

(The Univ. of Tokyo,^a Gunma Univ.^b) Takahiro Oyama,^a Masakazu Nakajima,^a

Yoshihiro Sumiyoshi,^b Yasuki Endo^a

Rotational spectra of the *trans*-HOCO-H₂O complex have been observed using a Fourier transform microwave (FTMW) spectrometer. The complex was produced in a supersonic jet by discharging a gas mixture of CO and H₂O diluted in Ar. The observed lines show that the ground state of the complex is split into two, A' and A'', by the exchange symmetry of the two equivalent protons of H₂O. The molecular constants including the hyperfine coupling constants have been precisely determined for the A' state. The Fermi contact constant is smaller than that of the *trans*-HOCO monomer, indicating that there is an induced effect for the spin density on the hydrogen nucleus of HOCO by the complex formation.

【序論】 OHラジカルは大気中で起こる化学反応において重要な化学種である。その濃度は、大気中でのCOの酸化反応(OH+CO→H+CO₂)によって大きな影響を受ける。また、そ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。その原因としてAloisioらは、COの酸化反応の中間体であるHOCOラジカルと水分子との錯体形成の可能性を示唆した[1]。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でチェ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。

モノマーであるHOCOラジカルには二つの構造異性体(最安定の*trans*型と準安定の*cis*型)が存在する。AloisioらはHOCO-H₂O錯体の構造として図1(a)に示すような*cis*型と水分子との環状構造を提案した[1]。しかし、我々が行ったRCCSD(T)/aug-cc-pVTZレベルの計算からは、(b)に示す*trans*型に水分子が付いたC_s構造の方が約200 cm⁻¹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。

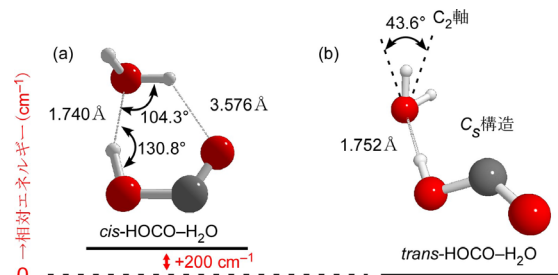


図 1. HOCO-H₂O錯体の構造予想

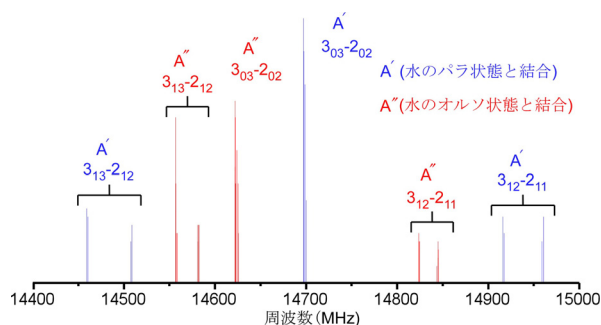


図 2. 14 GHz 付近で観測された常磁性のライン

この構造を元に14 GHz付近に $3_{03}-2_{02}$ 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観測された(図2)。それらは4本のラインが一组になっているものと、それがさらに3本に分裂しているものとして現れた(図3)。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。*trans*-HOCO-H₂O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。その結果、パラ状態と結びついたA'の吸収線はHOCOの超微細分裂で4本一組のラインになり、オルソ状態と結びついたA''の吸収線は水由来の超微細分裂でさらにそれが3本に分裂したものとして現れる。同様の現象は類似錯体であるHO₂-H₂O錯体でも報告されている[2]。この領域で観測された吸収線はA'、A''状態それぞれの $3_{03}-2_{02}$ 、 $3_{13}-2_{12}$ および $3_{12}-2_{11}$ 遷移に帰属された。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'、A''状態の回転遷移をそれぞれ14本観測している。

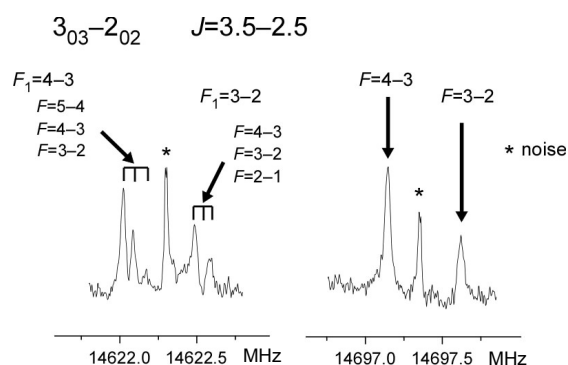


図 3. 観測された二種類のスペクトルの一部

【解析および考察】 観測された吸収線は、A'、A''状態それぞれを二重項非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて解析した。A'状態について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*ab initio*計算の予想値と良い一致を示したことから、今回観測された一連の吸収線は*trans*-HOCO-H₂O錯体のものであると判断した。

表 1 決定された分子定数(MHz)

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[3]より絶対値が約半分になっている。 a_F は水素原子上の不對電子密度に関連する定数であることから、水分子との錯体形成が不對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。また類似錯体である*trans*-HOCO-CO錯体[4]やHO₂-H₂O錯体[2]ではこのような変化が現れていないことから、これは、この錯体特有の現象だと考えられる。

*ab 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 Åと予想されたが、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 Å)に比べかなり短い。このことは、この錯体が通常の水素結合より強い結合を持つ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、*trans*-HOCO-H₂O錯体の結合エネルギーは*ab initio*計算から8.8 kcal/molと算出される。

A''状態についても同様の解析を行ったが、観測されたK-型2重項分裂が $K_a=0$ の遷移に対して非対称に現れ(図2)、 Δ_{NK} が-12MHzと不自然な値となった。この理由は現在までのところ不明である。

A'	
B_0	2525.8065(18)
C_0	2374.3472(18)
Δ_N	0.001163(11)
Δ_{NK}	-0.6532(12)
δ_N	0.000845(16)
ϵ_{aa}	360.10(12)
ϵ_{bb}	3.959 (18)
ϵ_{cc}	-6.710(19)
a_F	-3.13(12)
T_{aa}	24.68(6)
σ_{fit}	0.014

表 2 *trans*-HOCO の値(MHz)

a_F	-6.882(6)
T_{aa}	23.329(10)