

大気反応中間体 HOOCI の反応と構造

(東工大院理工) ○吉延 毅朗, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序】極域成層圏において OH と ClO から反応中間体 HOOCI を経由して Cl と HCl が生成する反応機構が提案されている(反応 1)。Cl 原子は成層圏オゾン濃度を低下させるが、HCl は反応性が低く、オゾン層破壊に対する直接的寄与はない。成層圏大気モデルの詳細を知る上で Cl と HCl の生成比の決定は重要であり、これまで理論計算やラボ実験により反応の速度定数や分岐比が決定されている¹。



意外なことに反応中間体 HOOCI の分光学的および化学的性質はほとんど分かっていない。HOOCI は 3 つの亜塩素酸異性体(図 1)の中でエネルギー的に最も安定な構造を持つことが量子化学計算で示されている²。比較的不安定な異性体である HOCIO と HClO₂ は Ar マトリックス中で単離され、赤外スペクトルが得られている³にもかかわらず、HOOCI は未だに観測されていない。本研究ではマトリックス単離した HCl と O₂ または O₃ の光反応によって HOOCI を生成し、赤外スペクトルの観測に初めて成功した。また、紫外光照射による HOOCI の光解離過程についても報告する。

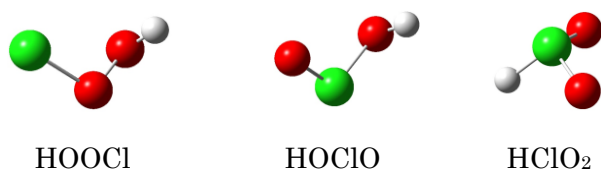


図 1. 亜塩素酸異性体の構造

【実験】任意の割合で混合した HCl/O₂/Ne および HCl/O₂/Ne の気体試料を極低温(6 K)に冷却した CsI 基板に吹き付け堆積させた。試料に真空紫外光(VUV 光)を照射する前後で、赤外スペクトルを測定し化学反応の進行状況を確認した。また光反応生成物に紫外光(UV 光)を照射し、生成物の光分解の様子を調べた。量子化学計算には B3LYP, MP2, CCSD(T)法、基底関数 aug-cc-pVXZ (X=D, T)を用いて構造最適化および基準振動解析を行なった。

【結果と考察】図 2 に HCl/O₃/Ne 試料の VUV 光照射前後の差スペクトルを示す。VUV 光の照射により HCl と O₃ による吸収強度が減少し、新たな光生成物による吸収バンドの出現が観測された。量子化学計算の結果との比較により、821、1362、3543 cm⁻¹ のバンドがそれぞれ HOOCI の OO 伸縮振動、HOO 変角振動、OH 伸縮と帰属した。

帰属を確認するために VUV 光照射時間に対する各生成物バンドの吸収強度変化を調べた。図 3 に帰属した HOOCI の各バンドと二次生成物として帰属した HOCIO の各吸収バンドに対する測定例を示す。HOOCI に帰属した吸収バンド 821、1362、3543 cm⁻¹ の強度は初期生成物に由来する VUV 光照射の時間依存性を示す振舞いであることが確認できた。一方、に帰属した 1238、3607

cm⁻¹の吸収バンドの出現には誘導時間があり、初期生成物ではないことも確かめられた。

また HOOCI の異性体である HOCIO の吸収バンドは観測されたが、HCIO₂は観測されなかった。

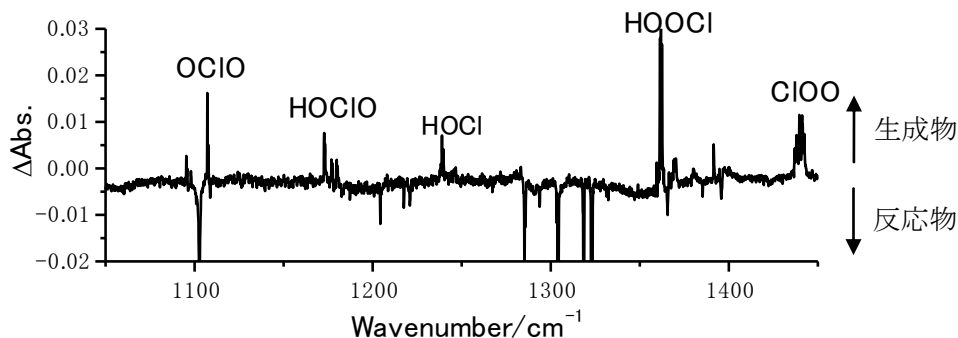


図 2. VUV 照射前後の赤外吸収の差スペクトル

VUV を照射し続けると HOCl、OCIO、ClOO などによる吸収バンドの出現が観測された。HOCl と OCIO は HOCIO の光分解により生成し、ClOO は HOOCI の光分解により生成と解釈した。一方、HO₂の観測できなかったが、これはマトリックスサイト効果により HOOCI の光分解で生成する Cl 原子は脱離後、拡散できずに再結合して HOOCI に戻るためと考えられる。

さらに継続して UV 光を照射すると、HOOCI、HOCIO などの VUV 光照射による生成物と反応物 O₃ が減少し、HCl 多量体が増加した。UV 照射によって HOOCI、HOCIO、O₃ は光分解した結果と解釈された。本研究で確認された光反応をまとめると、以下のスキームとなる。

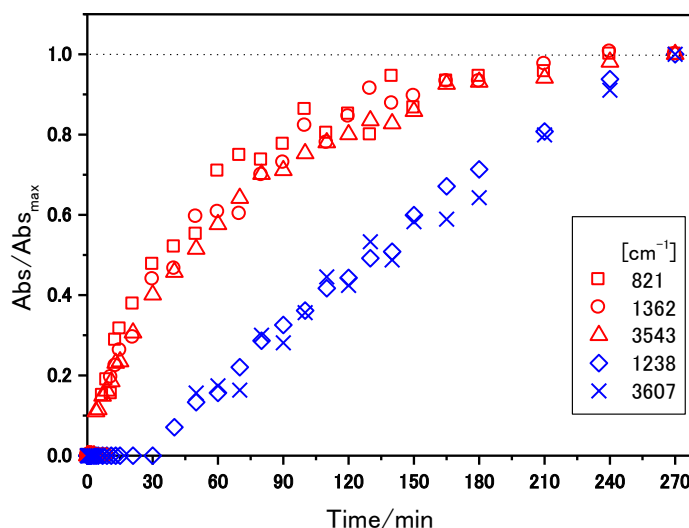
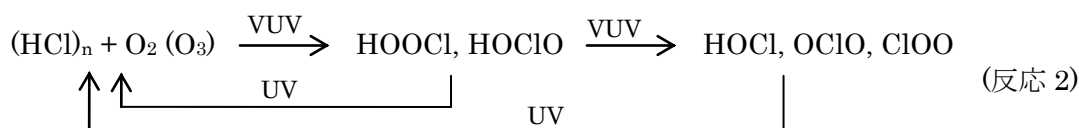


図 3. HOOCI と HOCl の吸収バンドの VUV 照射時間依存性



マトリックス内での HOOCI の生成機構および光解離機構と HOOCI 光解離の UV 光照射時間依存性については討論会当日に議論する。

- 1) R. S. Zhu, Z. F. Xu, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **116**, 7452 (2002).
J. B. Lipson et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2665 (1997).
- 2) J. S. Francisco, S. P. Sander, T. J. Lee, and A. P. Rendell, *J. Phys. Chem.* **98**, 5644 (1994).
- 3) K. Johnsson, A. E. Engdahl, and B. Nelander, *J. Phys. Chem.* **100**, 3923 (1996).