

短寿命分子種、およびそれらを含む分子錯体の高分解能分光

(東京大学大学院総合文化研究科) 遠藤泰樹Spectroscopic Studies of Short-Lived Species
and Complexes Containing Such Species(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo) Yasuki Endo

【序】我々の研究室では一貫して化学反応中に短時間のみ存在する短寿命分子種をマイクロ波分光や、可視・紫外レーザー分光などの高分解能分光の手法を駆使して研究してきた。用いる手法が気相高分解能分光法なので、対象となるのは数原子程度までの比較的簡単な分子種であるが、このような短寿命種の研究は、基本的な反応素過程の理解の基礎となるだけではなく、宇宙空間に存在する分子雲中の化学反応や、燃焼反応、大気化学などとも密接な関連を持ち、これらの分野の進展と大きな関わりを持ちつつ進展してきた。特に我々は、ここ数年大気化学との関連の深い短寿命種を積極的に取りあげてきた。また、大気化学において最近注目されているのは、単体の短寿命種だけではなく、短寿命種を含む分子錯体の存在が反応過程において重要な役割を果たしているのではないかという可能性である。このような分子錯体の検出も精力的に試み、いくつかの成果を挙げることができた。今回は、ここ数年のこのような試みの一端を紹介する。

【実験】今回の実験結果はすべてパルス放電ノズルを装備した超音速ジェット法と組み合わされたフーリエ変換マイクロ波分光器と、このフーリエ変換マイクロ波分光器をモニターに用いた二重共鳴分光法により得られたものである。適当な親分子をアルゴンなどの希ガスに希釈し真空チェンバー中に超音速ジェットとして吹き出す。その際にパルス放電を行うことで親分子を分解し、目的の短寿命分子種を生成する。我々の装置では数 K までに冷却された超音速ビームが生成されるので、実験条件を制御することで短寿命分子種を含む分子錯体も比較的容易に生成できる。

更に、フーリエ変換マイクロ波分光法で既知の特定の遷移をモニターしているところに別方向から第二のマイクロ波、あるいはミリ波を照射し、その周波数を掃引し、モニター信号の変化を検出する二重共鳴分光応も開発し、用いている。これにより遷移の同定が容易になると共に、観測可能な遷移をミリ波の領域まで拡張することができる。

【結果】大気化学反応は基本的には酸化反応である。例えば炭化水素類は、最終的に酸化されて水と二酸化炭素になるが、その過程において様々な短寿命中間体が関与してくる。このような過程に大きな影響を与えるものとして、我々は幾つかの過酸化ラジカル種を観測し報告した。特にハロゲンを含む過酸化ラジカル、ClOO や BrOO は極地方におけるオゾン層破壊反応の鍵を握る分子種として考えられている。これらの分子種のスペクトルを観測し、ハロゲンと酸素の結合が極めて弱い特異な構造を持つラジカル種であることを明らかにした[1, 2]。更に我々はその延長として HOOO ラジカルのスペクトルの観測を報告した[3]。このラジカルも同様に OH と OO が極めて弱く結合しており、むしろ OH ラジカルと酸素分子の分子錯体として考えることのできるような分子種であることを明らかにした。そのため、大気中の OH ラジカルの存在

形態也、その反応性に大きな影響を与える可能性があり、この結果は大変注目されている。

炭化水素が酸化され最終的に二酸化炭素になる過程で、 $\text{OH}+\text{CO}$ の反応は極めて重要である。この反応の中間体として HOCO ラジカルが存在が古くから注目されており、分光学的にも検出されてきていた。このラジカルには *trans* 型と *cis* 型の二つの異性体が存在し、*trans* 型が最安定構造である。これまで、*trans* 型のスペクトルは検出されていたが、*cis* 型のスペクトル検出の報告は一部のマトリックス分光にとどまっていた。我々は水分子と一酸化炭素の混合気体の放電により *cis* 型のスペクトルも観測し、その生成量は *trans* 型と大きくは異なることを明らかにした[4]。即ちエネルギー的に高い *cis* 型も十分な量が生成していることを確認した。*cis* 型の異性体は、 HOCO が $\text{H}+\text{CO}_2$ に解離する際に低エネルギーのパスで直接つながっており、 $\text{OH}+\text{CO}$ の反応の進行の鍵となっている。

二酸化炭素の大気中での存在形態も大気化学においては重要であると考えられる。二酸化炭素は水和すると炭酸分子を生成することは、基本的な化学の知識に属する事実であるが、気相で孤立した炭酸分子の存在は明確には確認されていなかった。理論計算によると、孤立系では水と二酸化炭素から炭酸分子が生成する反応は吸熱であるとされている。孤立系で炭酸分子が存在できるかどうかは解離障壁の高さによるが、我々は実際に気相の炭酸分子を検出することができた。この分子は平面構造をとり、二つの OH 基の向きにより *cis-cis* 型、*cis-trans* 型、*trans-trans* 型の三つの異性体が考えられているが、そのうち *cis-cis* 型、*cis-trans* 型の二つの異性体のスペクトルを同定し、その構造を確定した[5, 6]。また、炭酸分子から水素を一個除いた bicarbonate ラジカル (HCO_3) のスペクトルも観測し、このラジカルが HNO_3 類似の構造を持つ平面分子であることを確定した。またこのラジカルは、 HO_2 と CO から CO_2 と OH が生成する反応の中間体として考えられており、その反応機構の解明に貢献できると考えられる。

序でも触れたとおり、このような短寿命種を含む分子錯体の検出も興味深いテーマである。我々は、これまでも $\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 錯体[7]や $\text{HO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 錯体[8]のスペクトルの観測を報告してきた。最近、上記の HOCO ラジカルと CO [9] および H_2O との錯体のスペクトルの観測に成功している (右図)。 OH や HO_2 、 HOCO の関与する反応の進行に対し、このような分子との錯体の存在の可能性は、反応中間体の緩和過程や安定化に大きな影響を与えると考えられ、水分子やその他の分子の存在下でこれらラジカル種が関与する反応の反応機構の解明に重要な役割を果たすと考えられる。

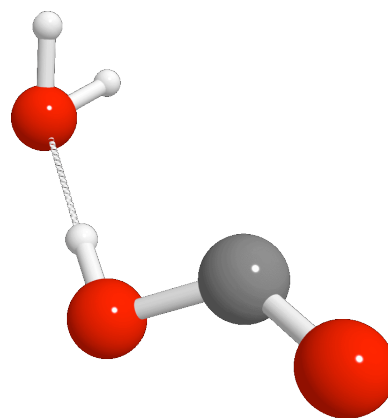


図. *trans*- $\text{HOCO}-\text{H}_2\text{O}$ 錯体の構造

references

- [1] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **121**, 8351 (2004).
- [2] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **123**, 024312 (2005).
- [3] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **308**, 1885 (2005).
- [4] T. Oyama, W. Funato, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **134**, 174303 (2011).
- [5] T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **130**, 204308 (2009).
- [6] T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **134**, 044319 (2011).
- [7] Y. Ohshima, K. Sato, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1108 (2005).
- [8] K. Suma, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Science*, **311**, 1278 (2006).
- [9] T. Oyama, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *in preparation*.