

キャビティリングダウン分光法によるペルオキシラジカルの検出

(東大院工¹, 東大環安セ²) 千嶋啓之¹, 戸野倉賢一², 越光男¹

[背景]

ペルオキシラジカルは, NO や HO₂ との様々な反応を経て, 対流圏オゾン, エアロゾル, 光化学スモッグの原因となるペルオキシアセチルナイトレート(PAN)を生成するため, 対流圏における大気化学を理解する上で非常に重要な化学種であると考えられている。これまでのペルオキシラジカルの検出及び反応性の研究には紫外または可視域における $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移による吸収分光法が用いられてきた。この理由としては, $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移由来の吸収帯は吸収断面積が 10^{-18} cm² / molecule 程度と強い吸収であり非常に感度がよいためである。しかし, この $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移由来の吸収帯は半値幅が約 40 nm とブロードな吸収であり, 様々なペルオキシラジカルを含めた多くの化学種がこの波長域に吸収を持っているため, 特定のペルオキシラジカルを選択的に検出することが困難である。そこで近年, ペルオキシラジカルの近赤外領域における $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移による吸収が注目されている。この $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移由来の吸収は対称禁制遷移であるために吸収断面積が 10^{-21} cm² / molecule と非常に小さいため観測例は現段階では HO₂, CH₃O₂, C₂H₅O₂, CF₃O₂^{[1]-[4]}など限られたものにとどまっているが, この吸収は構造を有しているため特定のペルオキシラジカルを選択的に検出することが可能となり, 分光学的及び速度論的研究において非常に有望視されている。

[目的]

本研究では, 可視域及び差周波を用いた近赤外領域におけるキャビティリングダウンレーザー吸収分光法(CRDS)によりペルオキシラジカルの $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移及び $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移由来の分光学的データ及び構造の検証を試みる。CRDS は有効光路長が他の吸収法と比べて長いため, 高感度であり吸収断面積が 10^{-21} cm² / molecule 程度の弱い $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ による吸収でも精度よく測定できる。また量子化学計算によりペルオキシラジカルの励起エネルギーの予測及び吸収スペクトルの同定を行なう。本研究では特に構造異性体を持ち, 共役を持つ最小のペルオキシラジカルであるビニルペルオキシラジカル(C₂H₃O₂)に注目して研究を進めた。

[結果及び考察]

臭化ビニルの光分解で生成したビニルラジカルと酸素分子との反応からビニルペルオキシラジカルの吸収スペクトルを 439 ~ 465 nm の波長領域で測定した。観測された吸収スペクトルは Fahr 等によって測定されたビニルペルオキシラジカルの吸収スペクトルとよく一致している^[5]。ビニルペルオキシラジカルには *cis* 及び *trans* 異性体があり, 量子化学計算(TD-UB3LYP/aug-cc-pVTZ)の結果から本研究で得られた 439 ~ 465 nm のブロードな吸収スペクトルは *cis* ビニルペルオキシラジカルの $\tilde{B}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移に帰属される。

またビニルペルオキシラジカルの *cis* 異性体及び *trans* 異性体による $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 遷移の励起エネルギーの予測及び吸収スペクトルの同定を行なうため量子化学計算(TD-UB3LYP/cc-PVDZ, CASSCF/cc-PVDZ, CASPT2//CASSCF/cc-PVDZ)を行なった。表 1 に実験値と量子化学計算による

結果の比較のため，HO₂の結果も併せて示す。CASSCF 計算での活性空間は 23 電子 14 軌道とした。対で被占されている価電子軌道のうち、C の 1s 軌道由来の分子軌道の二つと O の 1s 軌道由来の分子軌道の二つの計 4 軌道を非活性軌道，残りの 11 軌道を活性軌道とした。また残りの活性軌道三つのうち singly occupied molecular orbital (SOMO)を一つと空軌道を二つ活性空間に含めた。空軌道は O-O のσ*結合性の分子軌道と C-C のπ*結合性の分子軌道を活性空間に含めた。この理由としては、 \tilde{A}^2A' \tilde{X}^2A'' 遷移が主に O-O 間の非共有結合性の軌道から O-O 間のπ*結合性の軌道への電子の励起 (π* → n 遷移) によるものであるため、O-O 間の結合性の強いσ*結合と O-O のπ*結合と相互作用するであろう C-C 間のπ*結合性軌道を活性空間に含めた。

ビニルペルオキシラジカルの *cis* 異性体，*trans* 異性体による O-O 遷移エネルギーは、共に他のペルオキシラジカルと同様 7000-8500cm⁻¹ 程度の近赤外領域に吸収があることが予測された。また実験からビニルペルオキシラジカルの \tilde{B}^2A'' \tilde{X}^2A'' 遷移由来の吸収は *trans* 異性体の方が *cis* 異性体よりも 6000 cm⁻¹ 程度高エネルギー側にあることが知られている^[5]。今回の \tilde{A}^2A' \tilde{X}^2A'' 遷移における計算からも 1000 cm⁻¹ 程度と差は \tilde{B}^2A'' \tilde{X}^2A'' 遷移と比べて小さいが同様の傾向が得られた。これは C-C 間のπ結合性の軌道が O-O 間のπ結合性の軌道と相互作用し、また *cis* 異性体の方が *trans* 異性体に比べて C-C 間の結合と O-O 間の結合の距離が近いこと、より強い相互作用を受け、励起エネルギーに差が生じていると考えられる。

表 1. HO₂, *trans*-C₂H₃O₂, *cis*-C₂H₃O₂ 励起エネルギー

Species	Exp. ^a	CASSCF ^a		CASPT2//CASSCF ^a		TDDFT ^a
	adiabatic	adiabatic	vertical	adiabatic	vertical	vertical
HO ₂	7041 ± 2 ^[1]	6349.0	7217.7	7427.7	8103.0	8959.8
<i>trans</i> -C ₂ H ₃ O ₂		6533.9	7683.0	8227.0	9089.0	9792.4
<i>cis</i> -C ₂ H ₃ O ₂		5354.0	6084.1	7186.7	8042.6	8457.8

a) 単位 cm⁻¹

[まとめ]

439 ~ 465 nm の波長域で *cis*-ビニルペルオキシラジカルの \tilde{B}^2A'' \tilde{X}^2A'' 遷移による吸収スペクトルを測定した。また量子化学計算からペルオキシラジカルの \tilde{A}^2A' \tilde{X}^2A'' 遷移の励起エネルギーを算出したところ，HO₂ については数百 cm⁻¹ 程度の精度で吸収を予測でき，ビニルペルオキシラジカルの \tilde{A}^2A' \tilde{X}^2A'' 遷移の励起エネルギーは他のペルオキシラジカルと同様に近赤外領域に吸収を持つことが予想された。

[参考文献]

- [1] H. E. Hunziker, H. R. Wendt, *J. Chem. Phys.* **64** 3488 (1976) .
- [2] M. B. Pushkarsky, S. J. Zalyubovsky, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **112** 10695 (2000) .
- [3] D. B. Atkinson, J. L. Spillman, *J. Phys. Chem. A.* **106** 8891 (2002) .
- [4] S. J. Zalyubovsky, D. Wang, T. A. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **335** 298 (2001) .
- [5] A. Fahr, A. H. Laufer, M. Krauss, R. Osman, *J. Phys. Chem. A.* **101** 4879 (1997) .