

## CIOO、BrOO ラジカルマイクロ波及びミリ波二重共鳴分光

### Fourier-Transform Microwave Spectroscopy and FTMW-millimeter wave double resonance spectroscopy of ClOO radical.

○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*

*a*-type transitions (9GHz-39GHz) and *b*-type transitions (80GHz) of ClOO for  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  isotopomers have been observed using Fourier transform microwave (FTMW) and FTMW- millimeter wave (MMW) double resonance spectroscopy. While only *a*-type transitions have been observed for BrOO. The rotational, centrifugal, spin rotation coupling, and hyperfine coupling constants have been determined by least squares fits of the observed spectra. The determined hyperfine coupling constants indicates the  $^2A''$  ground electronic state, similar to related radicals, XOO, XSO and XSS. The  $r_0$  structure is determined to be  $r_0(\text{OO}) = 1.226 \text{ \AA}$ , and  $r_0(\text{ClO}) = 2.075 \text{ \AA}$ ,  $\theta_0(\text{ClOO}) = 116.4^\circ$ . We have also performed highly accurate *ab initio* calculations, using CCSD(T), CASSCF and MRCI with aug-cc-pVXZ (X=T,Q,5). However many of them turned out to be inappropriate for ClOO, because it is indispensable to take account of static and dynamic electronic correlations simultaneously. Only MRCI with a large basis set well reproduces the present experimental results. The  $r_e$  structure is calculated using force field obtained by the *ab initio* results:  $r_e(\text{OO}) = 1.206 \text{ \AA}$ , and  $r_e(\text{ClO}) = 2.081 \text{ \AA}$ ,  $\theta_e(\text{ClOO}) = 115.1^\circ$ . The nature of anomalous Cl...O bond becomes clear by the present experiment, the *ab initio* calculations and systematic comparisons to XOO, XSO, and XSS.

【序】ClOO ラジカルは  $\text{ClO}_x$  サイクルが有効に働かない極付近でのオゾン層破壊の反応中間体として重要な役割を果たしていると考えられている<sup>1</sup>。これまで気相高分解能でスペクトルを検出する試みが世界中で行われてきたが、現在まで観測の報告はない。これは  $\text{ClOO} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$  の結合エネルギーが 5kcal/mol 程度と水素結合並に弱く、かつラジカルであるため化学的にも不安定であり、この二重の困難を克服することが難しかったからと考えられる。一方、開殻ラジカル錯体も ClOO ラジカルとよく似た困難を抱えているが、今回これに対し実績のある FTMW 分光法を用いることで、初めて ClOO の高分解能分光に成功した。本研究で得られたデータは、実際の大気観測に必要なサブミリ波領域の遷移を十分な精度で予想できるものであり、上記の反応機構の検証に重要な役割を果たすと考えられる。また、同時に行った高精度の *ab initio* 計算、および実験で得られた ClOO、BrOO のデータと、既に報告のある FOO<sup>1</sup> 等、関連する他のラジカルとの比較により、Cl...O、Br...O 結合の異常な弱さのみならず、過酸化ハロゲンラジカル多くの著しい性質が明らかになった。

【実験】ClOO、BrOO ラジカル電子基底状態の *a*-type 純回転遷移を FTMW 分光法により観測した。ClOO は、 $\text{Cl}_2$  0.4%  $\text{O}_2$  0.4%/Ar、BrOO は、 $\text{Br}_2$  0.3%  $\text{O}_2$  1.0%/Ar の試料ガスを背圧 3.5 気圧でパルス放電

ノズルから噴射し生成した。上述の困難を抱えるラジカルであるにもかかわらず、実験条件を最適化することで、スペクトルの強度は飛躍的に向上し、最終的に得られたスペクトルの S/N は通常のラジカルより寧ろかなり良かった。このため、ClOO については、 $a$ -type、 $K_a = 1$  の遷移も観測することができた。さらに ClOO は FTMW - ミリ波二重共鳴分光法により、ミリ波領域の  $b$ -type 遷移の観測も行うことができた。このことは分子構造等を実験的に精度良く決定するために重要なだけでなく、実際のフィールドでの観測に必要なミリ波領域の遷移を直接観測できたという点でも意義深い。図 1 に実際に観測した ClOO の二重共鳴のスペクトルを示す。図中に示したように FTMW の装置で  $1_{01} - 0_{00}$  の遷移をモニターしておき、マイクロ波キャビティー内にミリ波を照射し、FID 信号の減衰を見ることができ、 $b$ -type 遷移の  $1_{11} - 0_{00}$  を観測した。通常の二重共鳴分光法に見られるような飽和の影響がなく、FID 信号の 90% 以上が減衰していることが分かる。本研究で用いたコヒーレンスを壊す型の二重共鳴分光法は、双極子モーメントが充分な大きさを持てば、原理的に 100% の減衰を観測できる点で優れている。

【議論】非対称コマのハミルトニアンを用い、観測した遷移周波数から最小二乗解析により分子定数を決定した。ClOO については  $b$ -type 遷移、 $K_a = 1$  の  $a$ -type 遷移の観測も行えたため、 $^{35}\text{ClOO}$ 、 $^{37}\text{ClOO}$  共に 3 つの回転定数が精度良く求まり、分子構造を決定できた。ClOO、BrOO は *ab initio* 計算の厄介な系としても知られ、多くの分子軌道計算の結果が報告されている<sup>2</sup>。しかし、直接比較の行える実験結果が殆どなかったこともあって、報告されている実験結果にはばらつきがある。本研究でも幾つか

の *ab initio* 計算を並行して行った。この結果、実験結果を満足のいく精度で再現するには、電子相関、基底関数等を適切に考慮することが必要不可欠であることが明らかになった。特に平衡構造付近でも一電子配置型の計算法が破綻するなど、興味深い特徴が見られた。このような特徴は、典型元素のみからなる分子ではオゾンが有名であるが、他にはあまり例がない。実験結果を最も良く再現する計算法である MRCI/aug-cc-pV5Z を用いて調和、非調和の力の定数を計算し、振動回転定数を求めた。さらに、この結果と実験で求めた回転定数から ClOO の  $r_e$  構造を決定した(図 2)。類似の分子種に比べて ClO 結合長は異常に長い。一方、OO 結合は酸素分子とほぼ同じで、これは  $\text{Cl}\cdots\text{O}_2$  のファンデルワールス的な性質を示唆している。力の定数に関してもこれ

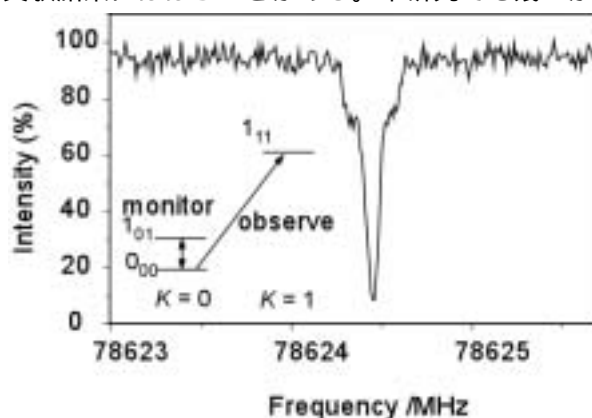


図1 二重共鳴スペクトル

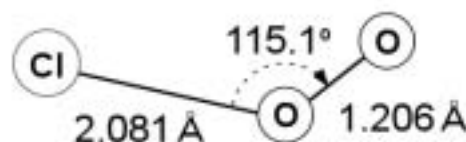


図2 ClOOラジカルの分子構造

と同様の傾向が見られた。また、この傾向はハロゲンを大きくしていく程顕著になることを *ab initio* 計算により明らかにした。また、XOO の XO 結合の強弱を電気陰性度で説明する考え方は、核四極子定数が示す ClO 結合のイオン性が類似の分子に比べて異常に小さいこと、ハロゲンの置換による効果が説明できていないこと、などから否定的であることが明らかになった。

<sup>1</sup> L.T. Molina, M.J. Molina, J. Phys. Chem. **91** 433 (1987).

<sup>2</sup> C. Yamada, and E. Hirota. J Chem Phys. **80**, 4694 (1984).

<sup>3</sup> 例えば、K. A. Peterson and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **96**, 8948 (1992).