

CH<sub>3</sub>OO の純回転遷移の観測

(東大院総合) ○加藤かおる、住吉吉英、遠藤泰樹

## 【序】

RO<sub>2</sub>・(R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> など)ラジカルは、アルキルラジカル(R・)の酸化反応によって生成する。大気中において生成したアルキルラジカルの多くは、酸素分子と反応して RO<sub>2</sub>ラジカルを生成する。このようにして生成した RO<sub>2</sub>ラジカルは、大気中においてオゾン層破壊などの様々な反応過程に寄与する重要なラジカルとして考えられている。中でも CH<sub>3</sub>OO は、メチル基の内部回転とそれに伴う複雑なエネルギー構造が予想され、分光学的にも興味深い分子である。しかし、RO<sub>2</sub>・ラジカルは効率的な発光過程の知られていないラジカルであり、レーザー誘起蛍光法のような高感度検出法が適用できず、気相での検出が困難な分子であった。そのため RO<sub>2</sub>・ラジカルの分光学的な研究は、これまでほとんどなされていない。CH<sub>3</sub>OO 及び C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OO に関しては最近 Miller らによって 7400cm<sup>-1</sup> 付近での CRD 吸収分光による検出が報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、回転構造を分離した高分解能分光の実験的な報告はこれまで全く行われていない。今回、我々は CH<sub>3</sub>OO の純回転スペクトルの観測に初めて成功したので報告する。

## 【実験】

FTMW 分光法により、21GHz 付近に N=1-0 遷移を観測した。CH<sub>3</sub>OO の生成は、ヨウ化メチル CH<sub>3</sub>I またはアセトン CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> と酸素 O<sub>2</sub> をアルゴンで希釈した混合試料の放電によって行った。この混合試料気体を背圧 3 気圧で真空チェンバー内に超音速ジェットとして噴出した。パルス放電電圧は 1.3~1.5 kV が最適であった。また、ヨウ化メチルのみ、アセトンのみ、及び酸素のみをアルゴンで希釈した試料気体での測定では、スペクトルが現れず、生成した分子が C、H、O から成ることも確認した。更に水素同位体置換種、CD<sub>3</sub>OO についても重アセトン CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> と酸素 O<sub>2</sub> をアルゴンで希釈した混合試料を用いて実験を行ったところ、予想した周波数付近にスペクトルが得られた。このような実験結果から、今回測定した分子が CH<sub>3</sub>OO であると結論した。更に、得られたスペクトルの微細、超微細構造の帰属を目的として FTMW-MMW 二重共鳴分光法を用いて、CH<sub>3</sub>OO 及び CD<sub>3</sub>OO ラジカルに

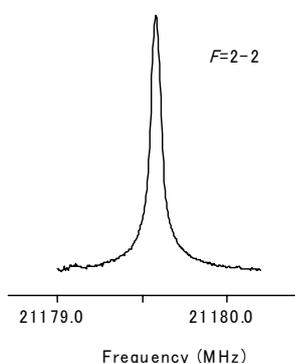


図 1. N=1-0、J=1.5-0.5 の  
回転スペクトル 150 回積算

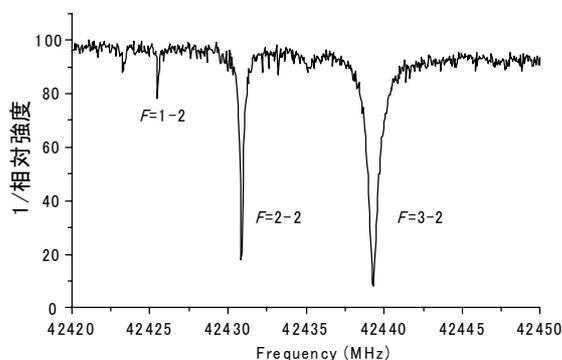


図 2. N=2-1、J=2.5-1.5 の二重共鳴スペクトル  
(0.05MHzステップ、各点で 20 回積算)

ついてそれぞれ 42GHz 付近、38GHz 付近における  $N=2-1$  遷移を観測した。これらの実験から得られたこのラジカルの回転定数 (表 1) は、Miller らの結果、及び高精度の *ab initio* 計算 (図 3) とよく一致した。FTMW 及び二重共鳴分光により得られたスペクトルをそれぞれ図 1、2 に示す。

表 1.  $\text{CH}_3\text{OO}$  の回転定数

	present (MHz)	Miller et al. (MHz)
$(B+C)/2$	10637.1968	10973

### 【結果と解析】

二重共鳴実験の結果を基に、 $N=1-0$ 、及び  $N=2-1$  の内部回転の  $A$  準位の帰属を行い、実効的な  ${}^2\Sigma$  のハミルトニアンを用いて最小自乗法解析を試みた。 $N=1-0$ 、 $J=1.5-0.5$  及び  $J=0.5-0.5$  の遷移については、超微細構造も含めて残差 10KHz 程度でフィットできた。しかし  $N=2-1$  の遷移についてはスピン分裂を  $N=1-0$  遷移のそれと同時にあらわすことができなかった。これはメチル基の内部回転を無視した  ${}^2\Sigma$  のハミルトニアンでは不十分であることが考えられる。更に、 $\text{CH}_3\text{OO}$  の *ab initio* 計算による回転定数と実験結果から得られた回転定数との比率から  $\text{CD}_3\text{OO}$  の遷移周波数を予想したところ、 $N=1-0$  遷移及び  $N=2-1$  共に観測したスペクトルとよく一致した領域に表われ、スピン分裂もよく再現した結果を示した。これは、D 化物の方が H 化物よりも内部回転による影響が少ない為に、H 化物では表わせなかったスピン分裂が D 化物ではよく表わせた結果であると考えられる。また、 $\text{CH}_3\text{OO}$  ラジカルと同様の内部回転を持つラジカル種、アセチル  $\text{CH}_3\text{CO}$  との比較を行ったところ、ポテンシャルバリアのより大きな  $\text{CH}_3\text{OO}$  ラジカルの方が  $A$ 、 $E$  準位の分裂が小さく、 $A$  準位と  $E$  準位のスペクトルが同じ周波数領域に現れた。

内部回転を考慮したハミルトニアンは以下のようになる。

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{int-rot}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{spin-rot}} + H_{\text{hfs}} \\ &= F(\rho_\alpha - \rho N_z)^2 + V_3/2(1-\cos 3\alpha) + A_{\text{RAM}}N_z^2 + B_{\text{RAM}}N_x^2 + C_{\text{RAM}}N_y^2 \\ &\quad + D(J_zJ_x + J_xJ_z) + \text{centrifugal terms} + H_{\text{spin-rot}} + H_{\text{hfs}} \end{aligned}$$

ここで、 $V_3/2(1-\cos 3\alpha)$  : 内部回転のポテンシャル関数

$A_{\text{RAM}}$ 、 $B_{\text{RAM}}$ 、 $C_{\text{RAM}}$  : 慣性軸  $z$  軸を  $\rho$  ベクトルの方向と一致するようにとる Rho axis method<sup>[2]</sup> における回転定数  $A$ ,  $B$ ,  $C$  等々

このハミルトニアンを用いて最小自乗法解析を行い、 ${}^2\Sigma$  のハミルトニアンでは説明できなかった  $N=2-1$  の遷移を含めた解析による詳細な分子定数を決定する予定である。

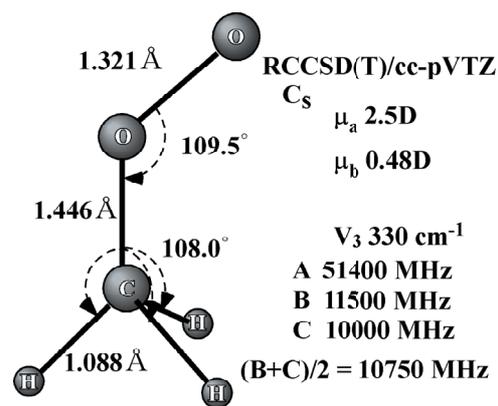


図 3. *ab initio* 計算による  $\text{CH}_3\text{OO}$  の分子構造

[1] M. B. Pushkarsky, S. J. Zalyubovsky, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **112**, 10695 (2002)

[2] J. T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 559 (1994)