

【序】

大気中において生成したアルキルラジカル(R \cdot)の多くは、酸素分子と反応し RO₂ \cdot (R=CH₃, C₂H₅ など)ラジカルを生成する。このようにして生成した RO₂ 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。このような RO₂ の中でも最も単純な構造を持つ CH₃OO は、メチル基の内部回転運動と水素原子の超微細分裂に伴う複雑なエネルギー構造や、内部回転運動への不対電子の影響など、分光学的にも興味深い分子である。しかしながら、一般に RO₂ \cdot ラジカルは蛍光を発する励起状態を持たないラジカルであり、気相での検出が困難な分子であることから、RO₂ \cdot 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。これまでに我々は、RO₂ \cdot ラジカルの中でも最も基本的な CH₃OO ラジカルに関して、FTMW 分光法により、21GHz 付近に 1₀₁-0₀₀ 遷移を、更に 1₀₁-0₀₀ をモニターした FTMW-MMW 二重共鳴分光法を用いて、42GHz 付近における 2₀₂-1₀₁ の a-type 遷移をそれぞれ観測し、報告した^[1]。今回、新たに b-type 遷移を観測し、内部回転子を持つ分子に対して適用される Rho axis method (RAM) を用いて、A 状態と E 状態の同時解析を行ったので報告する。

【実験】

FTMW 分光法により既に観測した 1₀₁-0₀₀ の a-type 遷移を用いて、b-type 遷移 1₁₁-0₀₀ 及び 1₁₀-1₀₁ の遷移周波数を予想し、FTMW-MMW 二重共鳴分光法により観測を行った。CH₃OO の生成は、パルス放電ノズルを用いて、アセトン CH₃COCH₃ と酸素 O₂ 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 気圧で真空チャ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 1.3~1.5kV が最適であった。FTMW-MMW 二重共鳴分光実験では、既に観測した 1₀₁-0₀₀ 遷移をモニターすることにより対応する b-type 遷移の予想される周波数領域の波長掃引を行った。実験の結果、A 状態の 1₁₀-1₀₁ 遷移はほとんどの微細、超微細準位について観測することができたが、E 状態に関しては幾つかの遷移を観測するに留まった。図 1 に二重共鳴分光により得られた b-type 遷移スペクトルの一例を、図 2 に回転エネルギー構造と、観測した遷移を示す。

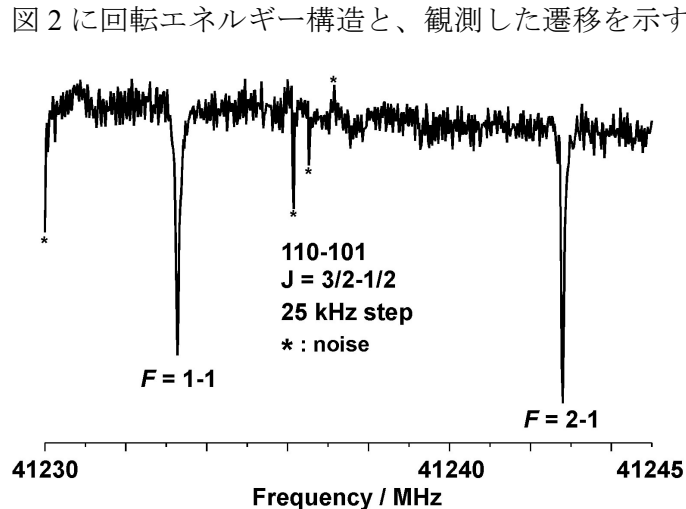


図 1. 二重共鳴分光法により得られた b-type 遷移

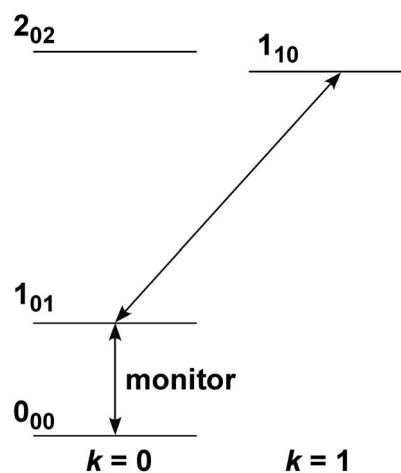


図 2. 回転エネルギー構造と観測した遷移

【解析と考察】

内部回転子を持つ分子に対する RAM 系での回転と内部回転の *Hamiltonian*^[2]は以下のようになる。

$$H_{int-rot} + H_{rot} = F(p_a - \rho N_z)^2 + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\alpha) + AN_z^2 + BN_x^2 + CN_y^2 + D(N_z N_x + N_x N_z) \\ - \Delta_N \mathbf{N}^4 - \Delta_{NK} \mathbf{N}^2 N_z^2 - \Delta_K N_z^4 - 2\delta_N \mathbf{N}^2 (N_x^2 - N_y^2) \\ - \delta_K [N_z^2 (N_x^2 - N_y^2) + (N_x^2 - N_y^2) N_z^2]$$

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

A, B, C : Rho axis method^[2]における回転定数 A, B, C

以前に報告した $1_{01} - 0_{00}$ 、及び $2_{02} - 1_{01}$ に、二重共鳴実験で今回新たに観測した $1_{10} - 1_{01}$ 遷移を含め、RAM 系の *Hamiltonian* を用いて最小自乗解析を試みた。表 1. に双極子相互作用定数を除く分子定数を示す。b-type 遷移の観測により、回転定数 A 及びスピン - 回転相互作用定数 ϵ_{aa} を初めて決定することができた。また、内部回転束縛ポテンシャルは 302cm^{-1} で、*ab initio* 計算値 330cm^{-1} と矛盾しない結果が得られた。

図 3. に示すように回転エネルギー準位は 2_{02} と 1_{10} とが極めて接近 (エネルギー差 : 約 1500MHz) しており、それぞれの

$J=3/2$ 準位がスピン - 回転相互作用の非対角項で相互作用している。現状の解析では、この相互作用を表す $\Delta k=1$ の行列要素について適切に考慮できていない可能性があり、したがって最小自乗解析により全ての実験結果を完全には再現できない。この点について更に解析を進め、議論する予定である。また、より詳細な解析を行うため、 $1_{11} - 0_{00}$ の b-type 遷移の観測を二重共鳴実験により行う予定である。

表 1. CH_3OO の回転定数 (MHz)

	present	<i>ab initio</i>
A	50733(10)	
1/2(B+C)	11026.85(15)	11135
1/2(B-C)	1006.34(69)	
Δ_N	0.484(27)	
$V_3/10^3$	10071(27)	
ϵ_{aa}	-678.13(73)	
1/2($\epsilon_{bb} + \epsilon_{cc}$)	-229.79(12)	
1/2($\epsilon_{ab} + \epsilon_{ba}$)	531.01(68)	
b_A	15.70(16)	
b_E	15.64(38)	
b_{EE}	-8.57(19)	
σ/kHz	629	

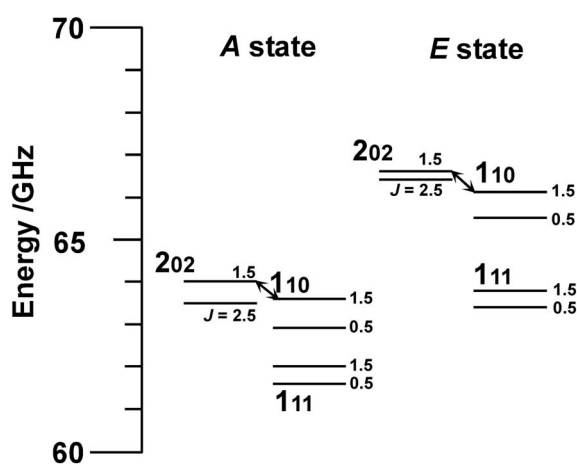


図 3. CH_3OO ラジカルのエネルギー準位構造

[1] 加藤かおる、住吉吉英、遠藤泰樹、分子構造総合討論会 2003、4Dp06

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