

## 2P122

### CH<sub>3</sub>OOラジカルのミリ波遷移の観測と解析

(東大院総合<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>) ○加藤かおる<sup>1</sup>, 住吉吉英<sup>1</sup>, 遠藤泰樹<sup>1</sup>, 廣田榮治<sup>2</sup>

**【序】**大気中において生成したアルキルラジカル(R<sup>•</sup>)の多くは、酸素分子と反応しRO<sub>2</sub><sup>•</sup>(R=CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>など)ラジカルを生成する。このようにして生成したRO<sub>2</sub><sup>•</sup>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考えられている。このようなRO<sub>2</sub><sup>•</sup>の中でも最も単純な構造を持つCH<sub>3</sub>OO<sup>•</sup>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。これまでに我々は、CH<sub>3</sub>OOラジカルに関して、FTMW分光法により、21GHz付近に 1<sub>01</sub>-0<sub>00</sub>遷移を、更に 1<sub>01</sub>-0<sub>00</sub>をモニターしたFTMW-MMW二重共鳴分光法を用いて、42GHz付近に 2<sub>02</sub>-1<sub>01</sub>のa-type遷移、60~65GHz付近に 1<sub>10</sub>-1<sub>01</sub>及び 1<sub>11</sub>-0<sub>00</sub>のb-type遷移をそれぞれ観測し、報告した<sup>[1]</sup>。これまでの解析から、E状態のN=1, k=±1準位間のmixingが大きいことが明らかになった。そこで今回、本来は選択則によって禁制である 1<sub>1</sub>-1<sub>0</sub>及び 1<sub>-1</sub>-1<sub>0</sub>遷移が予想される周波数領域を掃引したところ、対応する遷移を観測することができた。更に、新たに 2<sub>12</sub>準位の観測、及びE状態、1<sub>1</sub>準位のこれまで未観測であったスピン成分へのb-type遷移、1<sub>1</sub>-0<sub>0</sub>, J=1/2-1/2, の観測も行った。この実験結果を基に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い、内部回転運動への不対電子の影響を明らかにした。

**【実験】**既に観測した 1<sub>1</sub>及び 1<sub>-1</sub>準位のエネルギー値を基に、禁制である 1<sub>1</sub>-1<sub>0</sub>及び 1<sub>-1</sub>-1<sub>0</sub>遷移について、既にFTMW分光法を用いて観測していた 1<sub>01</sub>-0<sub>00</sub>遷移をモニターし、FTMW-MMW二重共鳴分光法を用いて観測を行った。CH<sub>3</sub>OO<sup>•</sup>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パルス放電ノズルを用いた放電によって生成した。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。また、既に観測した遷移周波数を

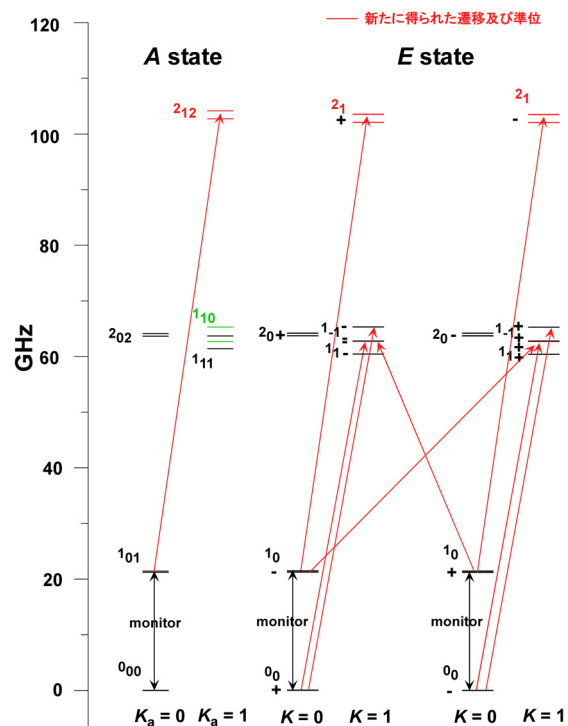


Figure. 実験により得られた準位

基に、未観測の準位の関与する遷移、 $E$ 状態、 $1_1-0_0$ ,  $J=1/2-1/2$  及び  $2_{12}-1_{01}$ を予想し、周辺のミリ波領域を波長掃引することでスペクトルを得た。

**【解析と考察】** 内部回転子を持つ分子に対するRAM系での内部回転と回転、スピン-回転相互作用のHamiltonian<sup>[2]</sup>は以下ようになる。

$$H_{int-rot} + H_{rot} + H_{spin-rot} = F(p_\alpha - \rho N_z)^2 + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\alpha) + AN_z^2 + BN_x^2 + CN_y^2 \\ + D(N_z N_x + N_x N_z) - \Delta_N N^4 - \Delta_{NK} N^2 N_z^2 - \Delta_K N_z^4 \\ - 2\delta_N N^2(N_x^2 - N_y^2) - \delta_K [N_z^2(N_x^2 - N_y^2) + (N_x^2 - N_y^2)N_z^2] \\ + \frac{1}{2} \sum_{k=0-2} [T^k(\boldsymbol{\varepsilon}) \cdot T^k(\mathbf{N}, \mathbf{S}) + T^k(\mathbf{N}, \mathbf{S}) \cdot T^k(\boldsymbol{\varepsilon})]$$

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

Table 1. CH<sub>3</sub>OOの分子定数 (MHz)

以前に報告した遷移に加え、二重共鳴実験で今回新たにミリ波領域で観測した全ての遷移を含め、上記のHamiltonianを用いて最小自乗解析を試みた。これまでの解析では、 $A$ 状態と $E$ 状態の同時解析を行うと、 $E$ 状態の $K=1$ 準位の実験結果を再現できなかった。そこで今回、スピン-回転相互作用への内部回転の影響により、内部回転の角運動量が異なる $A$ 状態と $E$ 状態を同一のスピン-回転相互作用定数では再現できないと考え、実効的なスピン-回転相互作用項が $A$ 状態と $E$ 状態で異なるとして最小自乗解析を行った。この結果、全ての準位の実験結果を再現することができた。これにより得られた主な分子定数をTable 1に示す。また、Table 2に示すように $A$ 状態と $E$ 状態のスピン-回転相互作用定数を比較すると、内部回転軸と一致した $z$ 軸方向の成分、 $\varepsilon_{aa}$ でその差が最も大きく、内部回転が微細構造に影響を及ぼしていると考えて矛盾しない結果となった。このように、今回新たな準位の観測により、内部回転運動の微細構造への影響を実験的に確認することができた。しかしながら、現段階では最小自乗の標準偏差は $\sigma = 375$  kHzと実験精度に比べて大きな値になっている。これは双極子-双極子相互作用項に対して $\Delta N \neq 0$ の成分を無視しているためと考えられ、この項を考慮することで改善できると考えて更に解析を進めている。

present	
<b>A</b>	<b>51250.531(72)</b>
<b>1/2(B+C)</b>	<b>10958.003(51)</b>
<b>1/2(B-C)</b>	<b>1058.106(30)</b>
$\Delta_N$	<b>0.0139(57)</b>
$V_3/10^3$	<b>9822.16(23)</b>
$\varepsilon_{aaA}$	<b>-2811.87(24)</b>
<b>1/2(<math>\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc}</math>)<sub>A</sub></b>	<b>-237.595(49)</b>
<b>1/2(<math>\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc}</math>)<sub>A</sub></b>	<b>-238.03(12)</b>
<b>1/2(<math>\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{ba}</math>)<sub>A</sub></b>	<b>805.36(35)</b>
$b_A$	<b>15.837(59)</b>
$b_E$	<b>15.855(99)</b>
$b_{EE}$	<b>-8.578(47)</b>
$\varepsilon_{aaE}$	<b>-2785.38(24)</b>
<b>1/2(<math>\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc}</math>)<sub>E</sub></b>	<b>-237.882(60)</b>
<b>1/2(<math>\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc}</math>)<sub>E</sub></b>	<b>-238.63(20)</b>
<b>1/2(<math>\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{ba}</math>)<sub>E</sub></b>	<b>804.73(45)</b>
$\sigma/\text{kHz}$	<b>375</b>

Table 2. スピン - 回転相互作用定数 (MHz)

	<b>A state</b>	<b>E state</b>
$\varepsilon_{aa}$	<b>-2811.87(24)</b>	<b>-2785.38(24)</b>
$\varepsilon_{bb}$	<b>-475.63(17)</b>	<b>-476.51(26)</b>
$\varepsilon_{cc}$	<b>0.44(17)</b>	<b>0.75(26)</b>
<b>1/2(<math>\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{ba}</math>)</b>	<b>805.36(35)</b>	<b>804.73(45)</b>

[1] 加藤かおる、住吉吉英、遠藤泰樹、分子構造総合討論会 2004、1P080

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