

4B10

フーリエ変換マイクロ波分光法による内部回転を持つラジカル、 CH_3SO の観測

(東大院総合) ○加藤かおる, 住吉吉英, 遠藤泰樹

【序】

硫黄を含んだ化合物は、燃焼、海洋活動により大気中に生成され、酸性雨や大気化学反応に関わる重要な物質として考えられている。中でも、自然起源の含硫黄化合物として大気への放出量が最も大きい硫化ジメチル、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ は、Fig.1 に示すようにその酸化反応により CH_3SO やエアロゾルを生成する。また、OH ラジカルとの反応や光解離により生成した CH_3SO のような含硫黄ラジカルは、大気中でどのような反応を起こすかといった点で興味を持たれ、 NO_2 や OH ラジカルとの反応など、様々な研究がなされている。

このように、大気化学においても興味を持たれている含硫黄ラジカルのうち CH_3SO は、内部回転運動を持つラジカルとして、メチル基- CH_3 の内部回転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、内部回転への不対電子の影響など、分光学的にも興味深いラジカル的一种である。我々はこれまで、このような内部回転運動を持つラジカルの一つとして CH_3OO ラジカルの純回転遷移を観測し、エネルギー準位構造を明らかにすると共に、ポテンシャル障壁 V_3 を決定した^[1]。今回、このようなラジカルの内部回転運動について系統的な議論を行うことを目的として、 CH_3OO の酸素原子の硫黄置換体である CH_3SO ラジカルについて、高分解能分光実験を行った。実験を行うにあたり、*ab initio* 計算により Fig.2 に示すような最安定化構造を求め、その計算結果を基に回転遷移の観測を行った。これにより、内部回転子と結合する原子の違いによる内部回転運動への影響や、不対電子の分布の違いなどを議論する。

【実験】

実験には、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法、および FTMW-MMW 二重共鳴分光法を用いた。ラジカルの生成にはパルス放電ノズルを用い、酸素 O_2 を 10% 含んだアルゴンの混合試料を背圧 3~6atm でジメチルジスルフィド CH_3SSCH_3 の溶液の中を通し、超音速ジェットとして真空チャンバー内に噴き出した。*ab initio* 計算による予想を基に、 $1_{01}-0_{00}$ 遷移、および $2_{02}-1_{01}$ 遷移を探した。 $1_{01}-0_{00}$ 遷移について、予想された遷移周波数から 400MHz 高周波数側に

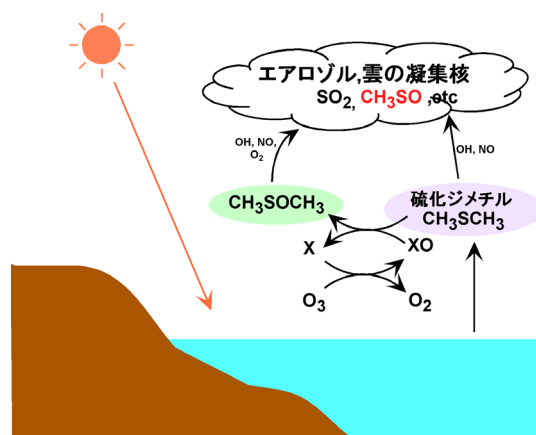


Fig.1 大気中における含硫黄化合物の反応

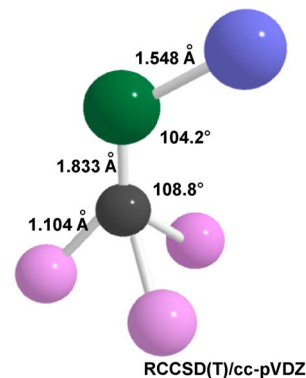


Fig.2 *ab initio* 計算による CH_3SO ラジカルの構造

CH₃OO と類似のパターンを持つスペクトルが得られた。溶液にジメチルスルフォキシド CH₃SOCH₃ を用いて測定を行ったところ、溶液の蒸気圧が低いため、スペクトルは非常に弱かった。さらに、背圧が比較的高いほどスペクトルが強くなる傾向にあった。また、OCS のみ、アセトン CH₃COCH₃ と酸素 O₂ のみ、アセチレン C₂H₂ と硫化水素 H₂S のみ、および硫化水素 H₂S と酸素 O₂ のみをアルゴンで希釈した混合試料をそれぞれ用いてケミカルチェックを行ったところ、スペクトルは再現せず、したがって生成した分子が C、H、S、O 原子からなる常磁性の放電生成物であることを確認できた。回転定数やスペクトルパターン、および生成条件から、得られたスペクトルを CH₃SO と帰属した。さらに、1₀₁-0₀₀ 遷移、および 2₀₂-1₀₁ 遷移の FTMW スペクトルをモニターして、それぞれ FTMW-MMW 二重共鳴実験を行うことで量子数の帰属を行った。Fig.3 および Fig.4 に、得られた FTMW スペクトルと二重共鳴スペクトルをそれぞれ示す。

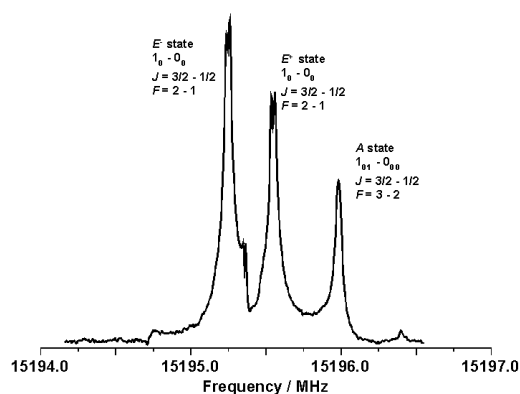


Fig.3 CH₃SO ラジカルの FTMW スペクトル 100 回積算

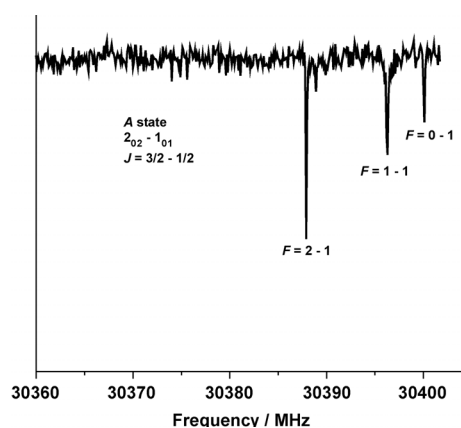


Fig.4 CH₃SO ラジカルの二重共鳴スペクトル

【考察】

観測した CH₃SO のスペクトルを CH₃OO と比較すると、内部回転の A state と E state の分裂は CH₃OO と同様に小さく、A state と E state のスペクトルがほぼ同じ周波数領域に現れた。二重共鳴実験の結果を基に、1₀₁-0₀₀、および 2₀₂-1₀₁ の A state の帰属を行い、実効的な非対称コマのハミルトニアンを用いて最小自乗法解析を試みた。得られた回転定数と *ab initio* 計算の結果との比較を Table 1 に、また、決定した分子定数と、同様の内部回転を持つラジカル種 CH₃OO の分子定数との比較を Table 2 に示す。スピン分裂は CH₃OO よりも CH₃SO の方がより小さかった。今後は得られた全ての E state のスペクトルの帰属を行い、内部回転を考慮したハミルトニアンを用いて A state と E state の同時解析を行い、内部回転運動と置換効果について詳細な議論を行う。

Table 1 CH₃SO ラジカルの回転定数

/MHz	present	<i>ab initio</i>	<i>ab initio</i> / obs.
(B+C)/2	7620.7022(87)	7396.1886	0.97

Table 2 CH₃SO と CH₃OO の分子定数

/MHz	CH ₃ SO	CH ₃ OO
Δ_{NK}	1.9477(13)	0.01196(46)
ϵ_{bb}	-147.959(23)	-312.2871(66)
$ \epsilon_{ab} + \epsilon_{ba} $	86.1(27)	489.014(22)
a_F	30.7255(89)	15.9094(35)
T_{aa}	3.610(16)	6.2291(56)
$ T_{ab} $	6.6(20)	2.972(18)
σ / kHz	33.0	15.79

[1] 加藤かおる、住吉吉英、遠藤泰樹、廣田榮治 分子構造総合討論会 2005、2P122