

CH₃OO の純回転遷移の観測

○ 加藤かおる、 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

Observation of the rotational transitions of CH₃OO

Kaoru Katoh, Yoshihiro Sumiyoshi, and Yasuki Endo

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

RO₂· (R = CH₃, C₂H₅, etc) radicals are considered to be very important for atmospheric chemistry. From the spectroscopic point of view, they are also interesting because of the internal rotation. Rotational transitions of CH₃OO, with spin splittings and hyperfine splittings due to the H nucleus have been observed for the first time by Fourier-transform microwave (FTMW) spectroscopy and FTMW-millimeter wave (MMW) double resonance spectroscopy. The radical was produced in a supersonic jet by a pulsed electric discharge of CH₃COCH₃ and O₂ diluted to 0.3% with Ar. Using an effective ²Σ Hamiltonian, only the N=1-0 transitions in the A state have been analyzed. Complete analysis considering the effect of the internal rotation is in progress.

【序】

RO₂· (R = CH₃, C₂H₅ 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 RO₂ ラジカルを生成する。このように RO₂ ラジカルは、大気化学の反応過程で重要なラジカルと考えられている。中でも CH₃OO 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など、分光学的にも興味深い分子である。しかし、RO₂・ラジカルは発光過程を持た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る。そのため RO₂・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。CH₃OO 及び C₂H₅OO に関しては最近 Miller らによって 7400cm⁻¹ 付近での CRD 吸収分光による検出が報告されている^[1]。今回、我々は CH₃OO の純回転スペクトルの観測に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、更に N=1 - 0 遷移をモニターした FTMW - MMW 二重共鳴分光法を用いて、42GHz 付近における N=2 - 1 遷移を観測した。CH₃OO の生成は、ヨウ化メチル CH₃I またはアセトン CH₃COCH₃ と酸素 O₂ をアルゴンで希釈した混合試料の放電により行った。サンプルガスを背圧 3 気圧で真空チェンバー内に噴き出し、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サンプルガスでの測定では、スペクトルが現れず、生成物が C、H、O から成ることも確認した。得られた

回転定数(表1)は、Miller らの結果、及び高精度の *ab initio* 計算(図3)ともよく一致した。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。

【結果と考察】

二重共鳴実験の結果を基に、A 準位に関する $N=1-0$ 、及び $N=2-1$ について帰属を行い、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 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などが考えられる。現在、内部回転を考慮したハミルトニアンを用いた、より完全な解析を進めている。同様に、E 準位に関しても帰属を明らかにし、 CH_3OO 分子の内部回転に関して詳しく考察していきたい。また、同位体置換種である CD_3OO に関しても既に $N=1-0$ の観測を行っている。今後更に二重共鳴実験及び解析を行い、内部回転の同位体効果についても議論したい。

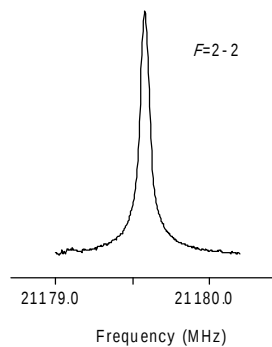


図1. $N=1-0$ 、 $J=1.5-0.5$ の回転スペクトル
150 回積算

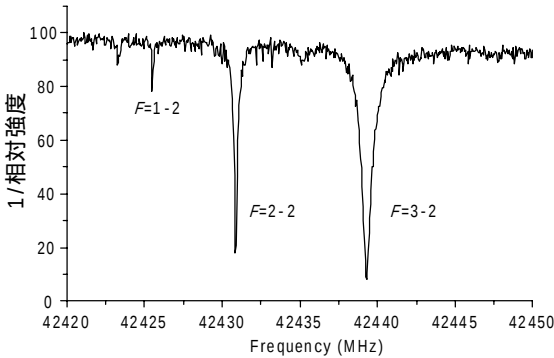


図2. $N=2-1$ 、 $J=2.5-1.5$ の二重共鳴スペクトル
20 回積算

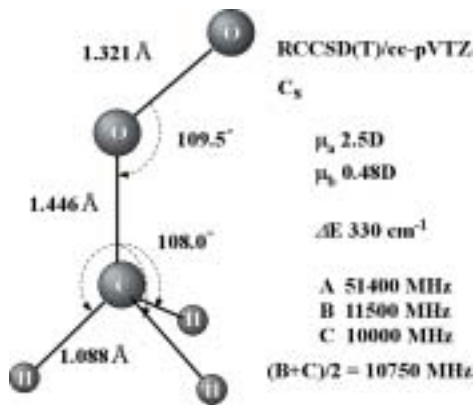


図3. *ab initio* 計算による CH_3OO の分子構造

表1. CH_3OO の回転定数

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

[1] Michael B. Pushkarsky, Sergey J. Zalyubovsky, and Terry A. Miller, *J. Chem. Phys.*, **112**, 10695 (2002)