

論文の内容の要旨

論文題目

Spectroscopic studies of Free Radicals with Internal Rotation of a Methyl Group (メチル基の内部回転運動を持つラジカルの分光学的研究)

氏名 加藤 かおる

【序】

フリーラジカルは、化学反応の過程で生成され、不対電子が存在する故、直ちに他の分子やラジカルと反応し、安定な分子やイオンになる。このように、フリーラジカルは反応性が非常に高く、短寿命であるため、実験室系で捉えることが非常に困難な分子種である。このような不安定な性質は、ラジカルの持つ不対電子が原因であり、従ってラジカルの不対電子に関する性質を解明することは、ラジカルそのものの性質を明らかにすることと結びつく。このようなラジカルに関して、それが中間体として様々な化学反応に関わるという性質上、現在では多方面においてその研究が行われている。大気化学においても例外ではなく、オゾンホールや地球温暖化現象、環境破壊など解決が必要不可欠な多くの課題に関しても、ラジカルの研究が重要視されている。

大気化学の研究において重要なのは、大気中のメカニズムのモデリングとモニタリングである。

分光学におけるマイクロ波領域での研究は、主に分子の回転遷移を観測するものであり、分子の構造を決定することだけに留まらず、その分解能の高さを活かして分子の不対電子に関する性質まで明らかにすることが可能である。従って、大気化学において重要視されているラジカルについてマイクロ波分光により分光学的にアプローチすることにより、大

気中の化学反応過程のモデリングや微量気体のモニタリングを行う上で有用な情報が得られる。従って、このような大気化学に関わるラジカルの分光学的研究は分子科学のみならず、大気化学においても重要である。

本研究では、メチル基の内部回転運動を持ったラジカルに対して、マイクロ波分光法による回転遷移の観測を行った。メチル基は、大気中で自然起源の微量気体の中でも存在量の高いメタンがOHラジカルと反応することによって生成される。生成されたメチル基は様々な大気化学の反応過程に関わっていく。その中でも大気中でメチル基から生成すると考えられているCH₃OO、CH₃SO及びCH₃COラジカルの研究を行った。

【CH₃OO ラジカルの分光学的研究】

大気中において生成したアルキルラジカル (R・) の多くは、酸素分子と反応しRO₂・ (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。本研究では、CH₃OOの純回転スペクトルの観測に初めて成功した。

観測にはパルス放電ノズルを用いたフーリエ変換型マイクロ波分光器を用いた。まず初めに、N=1-0のa-type遷移の観測を行った。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1.3~1.5kVが最適であった。また、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、N=2-1のa-type遷移、また、N=1-0、2-1のb-type遷移など、我々の実験装置で測定可能な全ての遷移を観測した。本研究で観測したエネルギー準位と遷移を図1に示す。

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は以下ようになる。

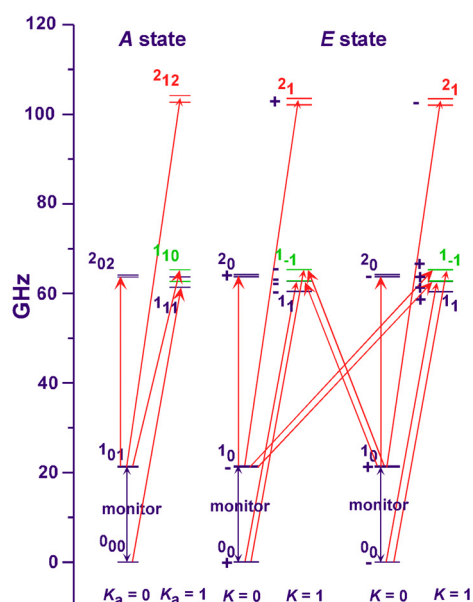


図1. CH₃OOラジカルのエネルギー準位構造

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

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

これを用いて最小自乗解析を試みた。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つた。そこで、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、内部回転のポテンシャルバリア V_3 を 327cm^{-1} と決定した。これにより、多くの準位が近接している 60HGz付近において、A状態の 2_{02} と 1_{10} とが極めて接近しており、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ことや、E 状態の $N=1, k=\pm 1$ 準位間のmixingが大きいことが明らかになった。また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、 ϵ_{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、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。

【CH₃SO ラジカルの分光学的研究】

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、(CH₃)₂Sは、その酸化反応によりCH₃SO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CH₃SO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、NO₂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CH₃SOは、内部回転運動を持つラジカルとして、メチル基-CH₃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、内部回転への不對電子の影響など、分光学的にも興味深いラジカルの一種である。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、CH₃OOの酸素原子の硫黄置換体である CH₃SOラジカルについて、高分解能分光実験を行った。

ラジカルの生成にはパルス放電ノズルを用い、酸素O₂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CH₃SSCH₃の溶液上を通し、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、N=1-0 および 2-1 のa-type遷移を探した。N=1-0 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

CH₃OOと類似のパターンを持つスペクトルとして得られた。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。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、 $N=1-0$ 、および $2-1$ 遷移のFTMWスペクトルをモニターして、それぞれ二重共鳴実験を行うことで量子数の帰属を行った。図2に得られたFTMWスペクトルを示す。更に、詳細な微細、超微細構造定数の決定を目的として二重共鳴分光法により $N=1-0$ のb-type遷移を観測した。

RAM系でのHamiltonianを用いて最小自乗解析を行った。観測したCH₃SOのスペクトルをCH₃OOと比較すると、図3に示したように、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。

決定したポテンシャルバリアも 415cm^{-1} と、CH₃OOと同程度の値になった。また、スピン分裂はCH₃OOよりもCH₃SOの方がより小さいことがわかった。

【CH₃CO ラジカルの分光学的研究】

アセチルラジカル、CH₃COは、大気中においてアセトアルデヒド、CH₃CHOの酸化反応により生成される。生成したアセチルラジカルは更に光酸化され、光化学スモッグや大気汚染の原因となるNO₂との反応を導く。このように、

CH₃COは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。また、このようなメチル基を持つ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、フーリエ変換型マイクロ波分光器を用いた回転構造の観測を行った。CH₃COの生成は、ジアセチル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1.5kVが最適であった。FTMW分光器及び二重共鳴分光器を用いて、 $N=1-0$ および $2-1$ のa-type遷移を観測した。

CH₃OO およびCH₃SOと同様に RAM系でのHamiltonianを用いて最小自乗解析を行った。これらラジカルの得られた $N=1-0$ 遷移のスティック

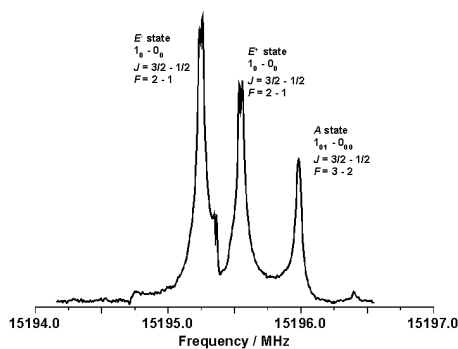


図2. CH₃SOラジカルのFTMWスペクトル

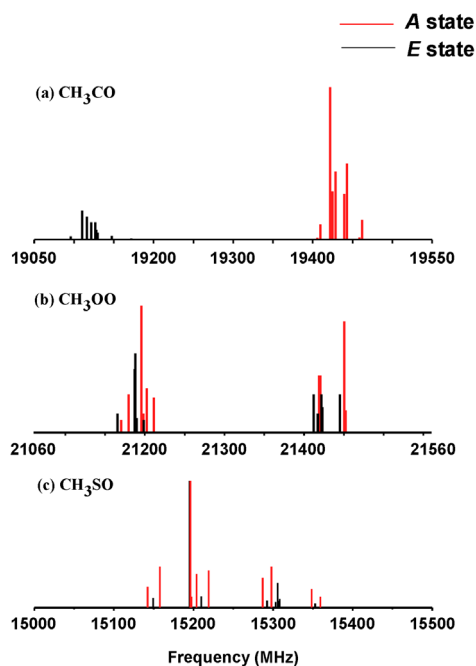


図3. 観測した $N=1-0$ 遷移のスティック図

ダイアグラムを図 3 に示す。観測した CH_3SO のスペクトルを CH_3OO および CH_3SO と比較すると、内部回転の*A state*と*E state*の分裂は上記二つのラジカルとは異なり、*A state*と*E state*のスペクトルが 250MHz程度分裂してあらわれた。決定したポテンシャルバリアも 139cm^{-1} と、 CH_3OO や CH_3SO よりも小さな値になった。