

CH₂ICl のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

○酒井翔平, 尾関博之, Stephane Bailleux, 岡林利明
東邦大学, リール大学, 静岡大学

【序論】クロロヨードメタン (CH₂ICl) は、対流圏大気中の主要なヨウ素化合物の一つであり、海洋中の大型藻類や植物プランクトンを主たる起源としている。CH₂ICl は対流圏中に放出される他のヨウ素化合物と同様、可視から紫外領域にかけて吸収帯があり、太陽照射により光分解を起こし、ヨウ素原子を生成するため、対流圏オゾンおよび下部成層圏オゾンの破壊サイクルに影響を及ぼすと考えられている。また、CH₂ICl は塩素原子と素早く反応し、エアロゾル前駆気体である ICl を形成する。CH₂ICl の大気中での濃度は pptv のオーダーと低い[1]が、対流圏オゾン化学において CH₂ICl は何らかの役割を果たしており、この分子の分光学的同定が必要である。CH₂ICl の純回転スペクトルは Ohkoshi および Niide らによるシュタルク分光器を用いた測定例が報告されており[2][3]、回転定数および核四重極相互作用定数が塩素核とヨウ素核について求められている。今回、我々はフーリエ変換マイクロ波分光法を用いて超微細構造スペクトルを新規に測定し、分子定数を再決定した。

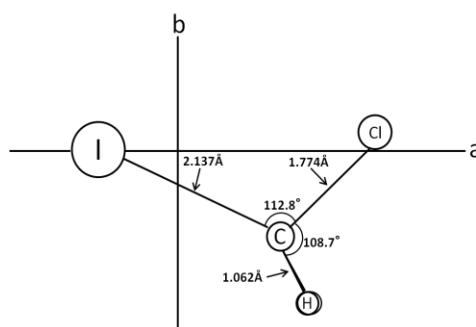


図 1. CH₂ICl の構造

【実験】静岡大学のフーリエ変換マイクロ波分光器を用いて、15~20GHz の周波数範囲で純回転スペクトルを測定した。装置の詳細については省略する。CH₂ICl は市販のサンプルを精製せず、そのまま Ar 中に希釈して、背圧 1.5 気圧で真空槽に噴出させた。図 1 の分子構造から予想されるように、この分子の双極子モーメントはほぼ b 軸方向を向いており、b-type 遷移を ³⁵Cl 種は 97 本、³⁷Cl 種は 74 本をそれぞれ測定した。

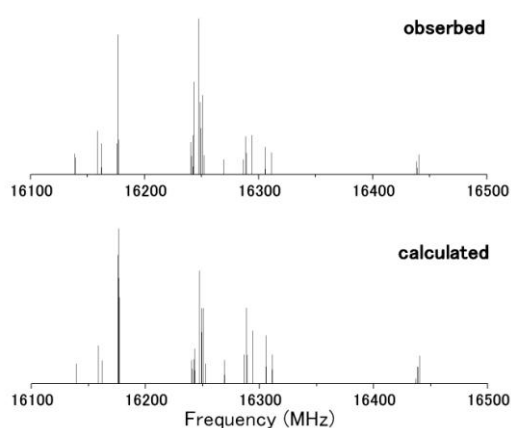


図 2. CH₂I³⁵Cl の測定値と計算値

【解析】塩素核 ($I=3/2$) およびヨウ素核 ($I=5/2$) の超微細相互作用までを考慮した一重項非対称ハミルトニアンを用いて解析を行い、分子定数を求めた。角運動量の結合様式は $\mathbf{N} + \mathbf{I}(\text{I}) = \mathbf{F}_1$ 、 $\mathbf{F}_1 + \mathbf{I}(\text{Cl}) = \mathbf{F}$ である。今回得られたスペクトルおよび Ohkoshi らが測定した 26~29GHz 領域での b-type 遷移のスペクトルも含めて解析を行った。解析にあたっては、本研究で測定したスペクトルおよび Ohkoshi らにより測定されたスペクトル

について、その精度 (1σ) をそれぞれ 3kHz、100kHz と見積り、重みづけを行った。現在までに得られた分子定数を表 1 に示す。解析の結果、我々の測定結果の残差は ^{35}Cl 種については 3.1kHz、 ^{37}Cl 種については 3.7kHz となった。

【結果・考察】最小二乗解析の結果、ヨウ素核および塩素核による超微細相互作用定数を含む分子定数を精度良く決定することができた。また、新たにヨウ素核による核スピン回転相互作用定数を決定することができた。図 2 は ^{35}Cl 種のスティックダイアグラムを表しており、測定値および計算値は概ね良く一致している。

Ohkoshi らにより得られた CH_2ICl の分子構造に関する情報を基に、双極子モーメントへの射影成分を考慮すると、a 軸への射影成分がわずかながら存在する。両軸方向の双極子モーメントの比 (μ_a/μ_b) は、結合モーメントを考慮すると、0.055 程度と見積られる。この値は今回我々が測定した信号雑音比を基準に考えると十分検出可能なレベルであると判断されたことから、a-type 遷移 ($5_{05}-4_{04}$) を測定したところ図 3 に示すようなスペクトルが得られた。

現在、 CH_2ICl のミリ波帯のデータの測定が進んでおり、それらのデータも含めた統合的な解析を今後行う予定である。

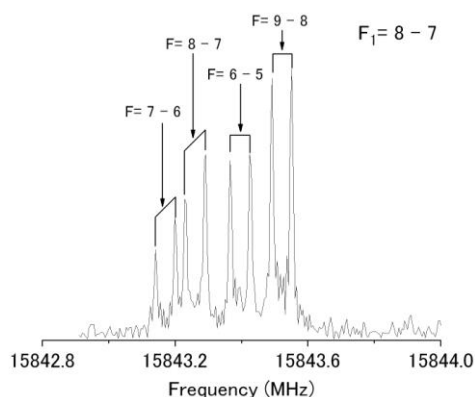


図 3. $\text{CH}_2\text{I}^{35}\text{Cl}$ の $5_{05}-4_{04}$ 遷移

表 1. 決定した CH_2ICl の分子定数

	$\text{CH}_2\text{I}^{35}\text{Cl}(\text{MHz})$	$\text{CH}_2\text{I}^{37}\text{Cl}(\text{MHz})$
A	27418.4706(155)	27260.868(28)
B	1621.9667(32)	1562.2212(44)
C	1545.8811(44)	1490.9496(83)
D_J	0.001205(75)	-0.000476(80)
D_{JK}	-0.01222(29)	0.0113(32)
$\chi_{aa}(\text{I})$	-1421.6909(152)	-1412.7389(161)
$\chi_{bb}(\text{I})$	392.386(45)	383.4709(100)
$\chi_{cc}(\text{I})$	1029.307(60)	1029.2680(62)
$\chi_{ab}(\text{I})$	1177.156(50)	1184.064(63)
$C_{cc}(\text{I})$	0.01128(32)	0.01089(58)
$\chi_{aa}(\text{Cl})$	-30.9453(162)	-24.725(24)
$\chi_{bb}(\text{Cl})$	-9.1430(111)	-6.818(26)
$\chi_{cc}(\text{Cl})$	40.088(27)	31.5431(22)
$\chi_{ab}(\text{Cl})$	55.670(82)	-43.663(147)
RMS(FT)	0.0031	0.0037

括弧内は 1σ

【Reference】

- [1] R.Vogt, R.Sander, R.V.Galsow, and P.J.Crutzen, *J.Atmos.Chem.* **32**, 375-395 (1999)
- [2] I.Ohkoshi, Y.Niide, and M.Takano, *J.Mol.Spectrosc.* **124**, 118-129 (1987)
- [3] I.Ohkoshi and Y.Niide, *J.Mol.Spectrosc.* **126**, 282-289 (1987)