

CH₂I₂Br のマイクロ波スペクトル

(東邦大理¹, 静岡大理², U. Lille³, Kean U.⁴) 酒井翔平¹, ○谷口琴美¹,
尾関博之¹, 岡林利明², Stephane Bailleux³, Denis Duflot³, William Bailey⁴

【序】大気中に存在する有機ハロゲン化合物のうち、ヨウ素を含むものは塩素や臭素を含む化合物と比較して光分解しやすいため、対流圏オゾンの消長といった重要な大気化学過程に関与すると考えられている。我々はこれまで対流圏ヨウ素化学ネットワークを構成する分子を対象に、高分解能分子分光法による分光学的研究を進めてきた。¹⁾⁻³⁾ 今回我々は CH₂IX 型の分子 (X=F,Cl,Br,I) のうち、高分解能分光が唯一適用されていなかった X=Br について、マイクロ波領域からミリ波領域にわたり純回転スペクトルの測定を行った。

【実験】静岡大学の Balle-Flygare 型フーリエ変換マイクロ波分光計、および東邦大学の周波数変調型ミリ波・サブミリ波分光計を用いて CH₂I₂Br の純回転スペクトルを 20 – 180 GHz の周波数範囲で測定した。これまでに 20-30 GHz のマイクロ波領域で約 900 本、120-180 GHz のミリ波領域で約 400 本のスペクトル線を検出し、それぞれについて遷移周波数を求めた。周波数測定誤差はマイクロ波領域で約 3 kHz、ミリ波領域で約 30 kHz である。

【スペクトルの解析】スペクトルの解析にあたっては以下の Hamiltonian を用いた。

$$H = H_{Rot} + H_{eQq}(I) + H_{eQq}(Br) + H_{NSR}(I) + H_{NSR}(Br)$$

ここで H_{Rot} は 6 次の遠心力効果による分子の変形までを考慮した Watson の S-reduced Hamiltonian、 H_{eQq} および H_{NSR} はヨウ素核および臭素核の核四重極相互

作用および核スピン回転相互作用をそれぞれ表す。CH₂I₂Br はヨウ素核 (核スピン $I_I = 5/2$) および臭素核 (核スピン $I_{Br} = 3/2$) による超微細相互作用 (核四重極相互作用および核スピン回転相互作用) により、1 本の回転準位が 24 本に分裂する。さらに臭素には二種類の同位体 (⁷⁹Br および ⁸¹Br) が 1:1 の同位体

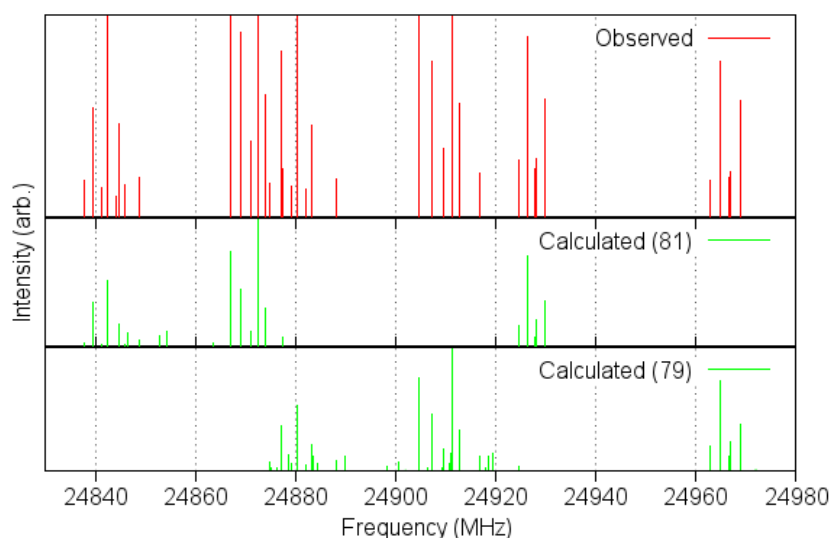


図1 24.9GHz 付近における CH₂I₂Br のスペクトル
実測値 (上段) と、計算値 (中段および下段)

比で存在するため、観測される CH_2IBr のスペクトルは極めて複雑なものとなる。スペクトル線の量子数の帰属は、回転の角運動量を N として、 $F_1 = N + I_1$, $F = F_1 + I_{\text{Br}}$ とする角運動量の結合様式を用いて行った。

まずスペクトルの帰属の手がかりとして、密度汎関数法 (B3LYP with SDB-cc-pVTZ) による構造最適化計算を行い、この分子の回転定数 (A , B , C) をそれぞれ推定した。併せて全電荷分布を計算し、核四重極相互作用定数 (χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} , χ_{ab}) の大きさを見積もった。こうして得られた数値を *a priori* としてスペクトルパターンを予測し、観測値との比較を行ったところ、マイクロ波領域で観測された約 900 本のスペクトル線のうち、24.9 GHz 付近の 47 本が最低回転準位間の遷移 (回転量子数としては $1_{11}-0_{00}$) に由来するものであることがわかった。

これらの帰属を試みた結果、図 1 に示す通り ^{79}Br および ^{81}Br 同位体種の超微細構造スペクトルが混在したものとして説明できた。この帰属により精度よく決定できたヨウ素核および臭素核の核四重極相互作用定数の情報を用いてマイクロ波領域の残りのスペクトル線を調べたところ、図 2 のように観測されたほぼすべてのスペクトル線に関して量子数の帰属が可能になった。

ミリ波領域で観測されるスペクトルはマイクロ波領域でのそれと較べ遠心力効果が大きく表れていると考えられ、本予稿執筆時点では量子数の帰属は 200 本程度にとどまっている。しかし今後さらに追加測定と帰属の作業を進めていくことにより、 CH_2IBr の分子定数を完全に決定できるようになるものと考えている。

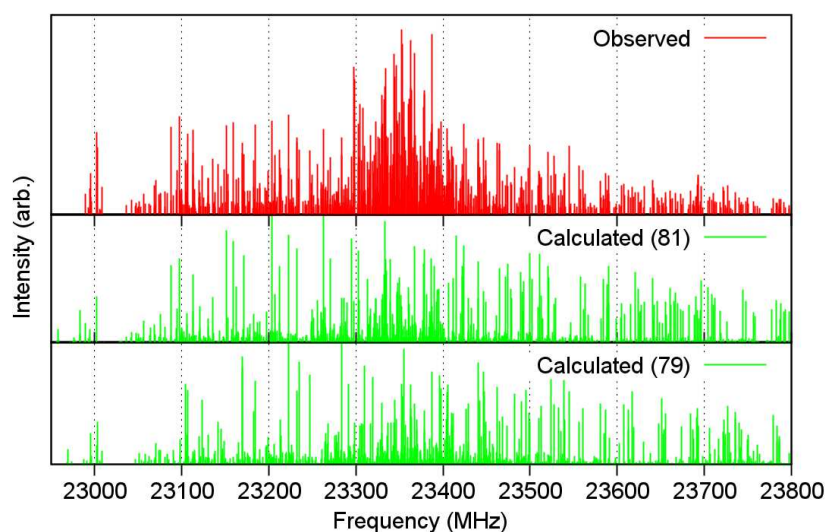


図 2 23 GHz 帯における CH_2IBr のスペクトル
実測値 (上段) と、計算値 (中段および下段)

References

- 1) H. Ozeki, and S. Saito, J. Chem. Phys. **120**, 5110 (2004).
- 2) S. Bailleux, P. Kania, J. Skrinsky, T. Okabayashi, M. Tanimoto, S. Matsumoto, and H. Ozeki, J. Phys. Chem. A **114**, 4776 (2010).
- 3) S. Bailleux, H. Ozeki, S. Sakai, T. Okabayashi, P. Kania, and D. Duflot, J. Mol. Spectrosc. **270**, 51 (2011).