

2P007

Nitrosyl iodide (INO)のサブミリ波スペクトル

(東邦大・理¹, 福井大・遠赤センター², リール第一大³)
相場翔平¹, ○尾関博之¹, 古屋岳², S. Bailleux³, Denis Duflot³

Submillimeter-wave spectrum of Nitrosyl Iodide (INO)

(Toho Univ.¹, FIR-FU², Univ. Lille 1³) Shohei Aiba¹, ○Hiroyuki Ozeki¹, Takeshi Furuya², S. Bailleux³, and Denis Duflot³

【序】ハロゲンと窒素酸化物の化合物である XNO_y ($X = F, Cl, Br, I, y = 1-3$)類は、フッ素から臭素までの化合物に関してはこれまでに数多くの分光学的研究がなされ、分子構造をはじめとする知見が明らかになっている。その一方でヨウ素の化合物 INO_y ($y = 1-3$) についての研究例は極めて限定的である。気相 INO_y の分光学的研究は低分解能の FT-IR の測定例があるのみで^[1]、高分解能分光法はまだ適用されていない。本研究では、 INO_y 類の中で、分子構造的にもっとも単純な分子である INO (nitrosyl iodide) の分光学的同定をめざした。

【量子化学計算および実験】回転スペクトルの測定に先立ち、スペクトル探査、特に超微細構造の帰属にあたっての指針とするために、量子化学計算 (CCSD(T)/cc-PVQZ-(PP)) による分子定数の推定を行った。その結果、INO の永久双極子はほぼ a 軸方向にあり、サブミリ波帯ではヨウ素核および窒素核の電気四重極子相互作用による超微細分裂は観測されず、スペクトル線は 1 本にまとまることが推定された。INO の生成は先行研究^[2]に倣い、直径 25mm、長さ 500mm の石英管中にヨウ素を散布し、そこに NO ガスを通すことにより行った。混合ガスは直ちに吸収測定用のセルに導入し、ヨウ素と NO ガスの反応生成物由来のものと思われるスペクトル線を、400-430GHz の周波数範囲で探索した。測定には東邦大学に設置されている光源周波数変調型吸収分光計を用いた。

【結果】 スペクトル探査の結果、ヨウ素と NO ガスの反応生成物由来と思われるスペクトル線のうち、比較的強度の小さいスペクトル線の一部が 5380MHz の周波数間隔でほぼ同じパターンを繰り返していることが分かった。これは量子化学計算から予想された B+C の値 5604MHz とよく対応しており、INO の a 型遷移であることを強く

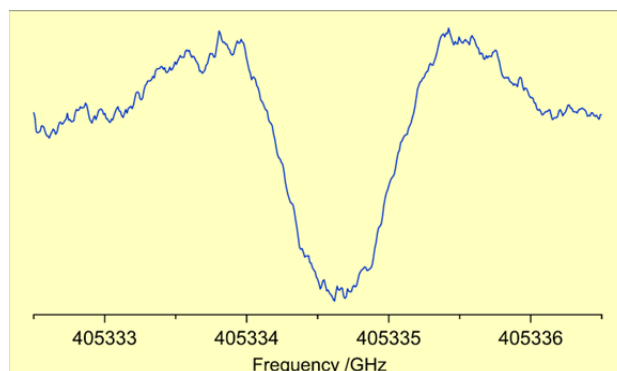


図1 INO の純回転スペクトル
200 回積算 ($N_{K_a K_c} = 75_{175} - 74_{174}$)

示唆した。観測したスペクトルの一例を図 1 に示す。候補となるスペクトル線について量子数の帰属を試みた結果、主量子数 $N = 75-74$ から $79-78$ 、副量子数 $K_a = 0-10$ の a 型遷移として説明することができた。Watson の S-reduced Hamiltonian を用いて量子数の帰属ができた約 70 本のスペクトル線について解析したところ、表 1 の通り、回転定数および 4 次の遠心力歪定数を決定することができた。

今回得られたスペクトルは、図 1 に示す通り、信号雑音比は十分とは言えず、現在の測定条件での INO の生成効率は必ずしも高くないことを示している。今後低周波数領域の測定により超微細構造定数を決定するためには少なくとも 1 ケタ以上の効率改善が必要である。一方で、ヨウ素と NO ガスの反応生成物由来と考えられるにもかかわらず INO と帰属されなかったスペクトル線の大部分は INO のそれに比べて 1 ケタ以上強度が大きい。これらは、酸素を微量混入させることによりさらに信号強度が増すことが確認できており、 INO_2 ないしは INO_3 によるものと考えられる。

表 1 INO の分子定数

Constant (MHz)	Observed	CCSD(T)/ cc-PVQZ-(PP)
A	81797.4(49)	84030.8
B	2797.5464(51)	2848.5
C	2705.6691(51)	2755.1
D_J	1.86305(15)	1.67
D_{JK}	-53.317(47)	-46.21
D_K	5890.(50)	5151
d_1	-77.70(20)	-70
d_2	-1.915(24)	-1.7

(1 σ) rms = 50 kHz

Reference

- [1] I. Barnes et al. J. Phys. Chem. **95**, 9736 (1991).
- [2] M. Feuerhahn et al. J. Mol. Spectrosc. **77**, 429 (1979).