

HOI のサブミリ波スペクトル

(宇宙開発事業団^{1*}・福井大^{2*}) ○尾関博之^{*}・齋藤修二^{**}

【序】 次亜ハロゲン酸化合物 (HOX, X = F, Cl, Br, I) は大気化学関連分子として知られているが、このうち特に塩素および臭素体は成層圏オゾン破壊に寄与する触媒反応サイクルにおいて重要な役割を果たしているため、これまでに膨大な分光学的研究が行われてきた。ヨウ素化合物は一般的にオゾン破壊係数が大きいとされているが、成層圏への輸送が効率的でないことなどから、むしろ対流圏における役割が注目されている。次亜ヨウ素酸 HOI は、一酸化ヨウ素ラジカル IO などと並んで大気化学研究上重要な分子であるが、分光学的研究は他のハロゲン化合物に較べて少なく情報に乏しいため、大気観測に制限がかかっているのが現状である。HOI に関して言えば、その原因として実験室条件での分子生成効率の低さを挙げることができる。気相 HOI のスペクトルは Barnes ら²による FT-IR 吸収分光が最初である。彼らは OH ラジカルとヨウ素化合物の反応により HOI を生成させたが、光路長 492m のホワイトセルを使っても最大 6 % の吸収しか観測できず、振動回転構造を解析するには至らなかった。その後 Leone のグループ³が炭素数二個以上のヨウ化アルキルと酸素原子の反応で特異的に HOI が効率よく生成することを見出した。Klaassen ら⁴はこれを利用して 0.03cm^{-1} の分解能で発光スペクトルの観測を行い、基底状態と ν_1 振動励起状態での回転定数を初めて決定した。しかしながら純回転スペクトルについてはまだ測定報告がなく、詳細な分光学的知見は得られていない。そこで今回我々は、超微細構造まで分離したスペクトルを得ることを目的としてサブミリ波領域で純回転スペクトルの測定を行った。

【実験】 HOI のサブミリ波分子スペクトルは福井大学遠赤外領域開発研究センターのサブミリ波分光計を用いて測定した。装置の詳細については省略する。HOI 分子はヨウ化エチルと酸素原子を吸収セル中で混合することにより生成させた。FT-IR で得られた回転定数を元に 360GHz 帯でスペクトルを探索したところ、予想位置から約 90 MHz 離れた位置にマイクロ波放電で酸素原子を生成したときのみ現れる吸収線を見出した。これらはヨウ素核による超微細構造によると思われる一群を形成しており、HOI 由来のスペクトルと示唆された。そこでこの周波数を元に一部の定数を再決定し、新たに別の回転線を観測したところ、ほぼ予想通りの位置に同様の振る舞いを示す吸収線群が見出され、帰属が確定した。一部のラインは未反応の分子や解離生成物などのスペクトルにより妨害されていたが、これらは吸収セルを -150 度まで冷却してセル内壁に吸着させることにより回避することが出来た。また、HOI の生成効率も常温の時と較べ数倍向上し、より弱いラインの測定も可能となった。これまでに 320-670GHz の周波数領域で、P,Q,R 枝それぞれの $K_a = 1-0$ の遷移について計 158 本の周波数を測定した。HOI 生成の原料としてヨウ化エチルの代わりにヨウ化メチルを用いたところ、前者の方が十倍程度 HOI の生成効率が高く、五員環状中間体を経由して HOI 生成が効率的に進むという Leone らの主張を間接的に支持する結果となった。

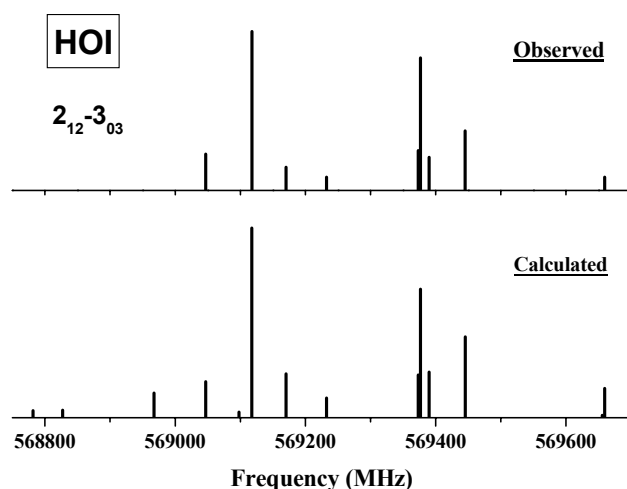


図 HOI の超微細構造スペクトルパターン例

【解析】 ヨウ素核の電気四重極子相互作用(eQq)および核スピン-回転相互作用までを考慮したハミルトニアンを用いて解析を行い、分子定数を求めた。今回の測定は $K_a = 1-0$ の遷移に限られているので、 A と D_K の分離はできず D_K を FT-IR で得られた値に固定した。ヨウ素核の超微細構造定数は HOBr^5 , BrO^6 , IO^7 の値を基に初期値を予想し、超微細分裂パターンのフィッティングを行った。eQq に関しては誤差が大きいながらも非対角成分 $\chi_{ab}(\text{I})$ についても決定することができた。最終的な最小二乗フィットの残差は約 4 5 kHz であった。

【結果と考察】 今回決定した HOI の分子定数を右表に示す。得られた回転定数は Klaassen らによる FT-IR の結果⁴と比較的して、 A が約 50MHz、 B は約 5MHz ずれていたが概してよい一致を示し、スペクトル探索の上で大いに参考になった。回転定数の値と HOBr の OH 結合長 0.9643 Å を基に HOI の分子構造を求めると、 $r(\text{OI}) = 1.9905$ (7) Å、 $\theta(\text{HOD}) = 105.45(53)^\circ$ となった。

$\chi_{cc}(\text{I})$ とヨウ素原子の 5 p 電子による $e\text{Qq}_{n10}$ との比は約 0.653 である。この値は他の次亜ハロゲン酸と対応原子の値の比とよい相関関係にあり、($\chi_{cc}(\text{Br}) / e\text{Qq}_{n10}(\text{Br}) = 0.606$ 、 $\chi_{cc}(\text{Cl}) / e\text{Qq}_{n10}(\text{Cl}) = 0.569$) 一連の分子の類似性を示している。 $\chi_{ab}(\text{I})$ の値を基に、慣性主軸と核四重極子テンソル主軸間の回転角を求めると $5.6(41)^\circ$ となる。HOI の分子構造計算によれば、慣性主軸の a 軸と O-I 結合軸は 1.76° の角度をなしていることから、 $e\text{Qq}$ テンソルの z 軸は O-I 結合軸から 3.8 度傾いていると計算できる。しかし、分子定数の 3σ を考慮した際の角度誤差が 4° 以上あるので詳細な検討は現時点では困難である。

核スピン-回転相互作用定数は b 軸および c 軸の対角成分が有意に決まっているが、 a 軸方向の値が誤差以下の最小の値を示している。回転定数との比を考えると、 b, c 軸成分と a 軸成分では数百倍の違いがある。この傾向は HOBr の 4 つの同位体 ($\text{H(D)}^{79,81}\text{Br}$) や、誤差は多少大きいながら HO^{35}Cl でも共通に見られている。核スピン-回転相互作用定数は電子励起状態の情報を反映していることから、次亜ハロゲン酸化合物に特徴的な微細構造定数は、これらの電子構造に関して有力な情報を示唆するものと考えられる。

Molecular constants of HOI	
Constant	(MHz)
A	627757.350(37) ^a
B	8366.2220(49)
C	8246.4223(85)
D_J	0.007815(132)
D_{JK}	0.6200(24)
D_K	171.7(fixed) ^b
d_I	0.0000913(106)
H_{JK}	-0.0000069(107)
$\chi_{aa}(\text{I})$	-2951.90(24)
$\chi_{bb}(\text{I})$	1454.805(165)
$\chi_{ab}(\text{I})$	-440.(320)
$C_{aa}(\text{I})$	0.007(27)
$C_{bb}(\text{I})$	0.0691(64)
$C_{cc}(\text{I})$	0.0580(77)

^a 3σ

^b Taken from FT-IR study⁴

¹ 2003 年 10 月 1 日より新組織「宇宙航空開発研究機構」(JAXA) に移行します

² I. Barnes et al. CPL **196**, 578 (1992).

³ R. A. Loomis et al. Res. Chem. Intermed. **24**, 707 (1998).

⁴ J. J. Klaassen, et al. JCP **104**, 7403 (1996).

⁵ Koga et al. JMS, **138**, 467 (1989).

⁶ F. Tamassia et al. JMS, **205**, 92 (2001).

⁷ S. Saito et al. JMS, **48**, 530 (1973).