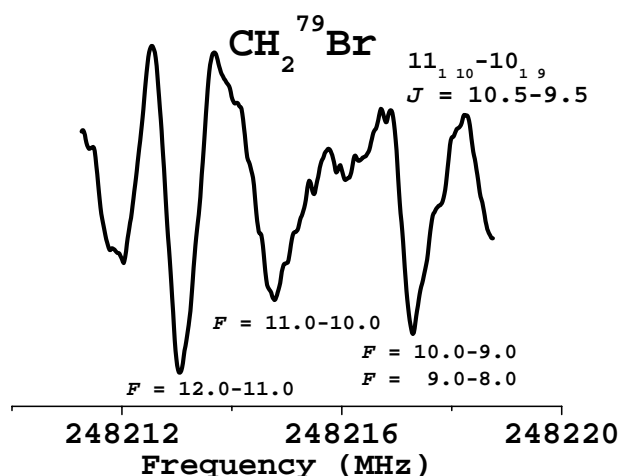


【序】メチルラジカルのハロゲン置換体は、中心炭素と水素置換ハロゲンの電気陰性度の違いが電子分布の非局在化を引き起こし、ハロゲン原子の種類・置換数に応じて平面から傘型までの構造をとることが知られている。例えばメチルラジカル(CH₃)が平面構造¹であるのに対し、フッ素三置換体(CF₃)は傘型構造をとり²、一ないし二フッ素置換体はその中間の様相を示す^{3,4}。またCH₂Clは平面構造であることが明らかになっている⁵。一臭素置換体であるブロモメチルラジカル(CH₂Br)の分光学的研究は、低温マトリックス中に生成したラジカルの赤外分光法や、気相光電子分光などにより、振動バンドの帰属がこれまで主として行われてきた。その中でCH₂Brは平面構造であることが示唆されているが⁶、最近の理論計算においては傘型構造が最安定であるとする結果もあり⁷、結果は収束していないように見受けられる。最近Daviesらが遠赤外レーザー磁気共鳴法を用いてCH₂Brの純回転スペクトルを測定した⁸。しかし、二種類の同位体や微細・超微細構造の存在がスペクトルを複雑なものとしてしまい、回転定数B+Cを推定するにとどまっている。高分解能分光実験によって、分子定数が実験的に決められたという状況からは程遠い。

一方、大気中においてCH₂Brは、臭素の主要な供給源である臭化メタン(CH₃Br)がOHラジカルなどにより酸化されて生成する最初の物質と考えられている。この分子を実際の大気分光観測で同定することは臭素化合物の大気中における変遷を知る上で重要なことであるが、そのためには信頼できる実験室での遷移周波数の測定値が必須である。そこで、今回我々は上記二つの目的から、CH₂Brの純回転スペクトルを測定した。

【実験】スペクトル測定は、福井大学遠赤外領域開発研究センターのマイクロ波分光計を用いて行った。装置の詳細については省略する。CH₂Brラジカルは臭化メタンとCF₄のマイクロ波放電によって得られたF原子を吸収セル中で混合することにより生成させた。Daviesらが求めた回転定数(B+C = 0.744(8)cm⁻¹)をもとに、355 GHz付近を探索したところ 2GHzの周波数範囲にわたり常磁性で同じ化学的挙動を示す一連のスペクトル線群を検出した。これらをCH₂BrラジカルN = 19-18のa型遷移のK構造によるものと仮定し、生成条件の最適化を行った。その上で他の周波数領域に観測範囲を上げたところ、ほぼ 22 GHz毎に同様の吸収線パターンが繰り返されることが分かり、大まかな帰属が確定した。



CH₂Brの純回転スペクトル(例)

【解析】臭素核 ($I=3/2$) の超微細構造作用までを考慮した二重項非対称コマハミルトニアンを用いて解析を行い、分子定数を求めた。今回測定した回転線は a 型R枝のみであり、 Δ_K を決定することはできなかつたため、 CH_2S の値 (22.85 MHz) に固定した。微細・超微細構造定数は CH_2Cl の値を基に予想した値を初期値としてスペクトル分裂パターンを予想し、帰属を進めた。今回測定した範囲では水素核によるものと思われる超微細分裂は観測されなかつた。最終的な最小二乗フィットの残差はおよそ 52 kHzであった。

【結果と考察】今回決定した CH_2Br の分子定数のうち、 ^{79}Br 同位体についての結果を表に示す。得られた回転定数 $B+C$ は $\text{CH}_2^{79}\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2^{81}\text{Br}$ それぞれについて、 $0.74476180(132)\text{cm}^{-1}$ および $0.74207260(123)\text{cm}^{-1}$ となり、Daviesらによる値と彼らの誤差内で一致している。LMRスペクトルの解析では遠心力補正や微細構造分裂などを無視した上で、同位体種の平均値として求めていることを考えると、両者は良い対応を示しているといえる。慣性欠損は例えば $\text{CH}_2^{79}\text{Br}$ について $0.03214(42)\text{u}\text{\AA}^2$ と求められた。この値は CH_2Cl の値 ($0.0333\text{u}\text{\AA}^2$)⁵よりも若干小さいが CH_2Br ラジカルが平面分子であることを示唆していると思われる。定性的な確認にとどまっているが、今回の測定では K_a が偶数の遷移と奇数の遷移でスペクトル強度の大小が見られた。これは、等価な二個の水素核を反映したスピン重率の違いによるものであり、やはり CH_2Br の平面性を示している。また、超微細構造定数は CH_2Cl のそれと良い相関が見られ、 T_{xx} の大小関係と符号から CH_2Br の基底電子状態は CH_2Cl と同様、 2B_1 であると考えられる。

参考文献

- ¹ C. Yamada et al. JCP **75**, 5256 (1981).
- ² Y. Endo et al. JCP **77**, 3376 (1982).
- ³ Y. Endo et al. JCP **79**, 1605 (1983).
- ⁴ N. Inada et al. CPL **284**, 142 (1998).
- ⁵ Y. Endo et al. Can. J. Phys. **62**, 1347 (1984).
- ⁶ L. Andrews et al. JPC **88**, 1950 (1984).
- ⁷ J. Moc and J. Panek, CPL **345**, 497 (2001).
- ⁸ P. Davies et al. CPL **214**, 305 (1993).

$\text{CH}_2^{79}\text{Br}$ の分子定数(MHz)	
Constant	$\text{CH}_2^{79}\text{Br}$
A	273814.(29) ^a
B	11395.140(28)
C	10932.257(28)
Δ_J	0.0121386(73)
Δ_{JK}	0.32735(68)
Δ_K	22.85(fixed) ^b
δ_J	0.0004702(79)
δ_K	0.1739(133)
Φ_{JK}	0.00000537(148)
ε_{aa}	-12561.1(39)
ε_{bb}	-697.03(41)
ε_{cc}	67.56(39)
$^s\Delta_{NK}+^s\Delta_{KN}$	0.2270(152)
$^s\delta_N$	-0.00066(30)
$a_F(\text{Br})$	-5.39(114)
$T_{aa}(\text{Br})$	-148.8(31)
$T_{bb}(\text{Br})$	-119.9(76)
$\chi_{aa}(\text{Br})$	534.2(97)
$\chi_{bb}(\text{Br})$	-346.(22)

^a (3) ^b Fixed to the value of CH_2S