

(東邦大・理¹・静岡大・理²・福井大・遠赤外センター³・リール大⁴)
尾関博之¹, 岡林利明², 谷本光敏², 齋藤修二³, Stephane Bailleux⁴,

【序】我々は昨年度の本討論会において、メチルラジカルの一臭素置換体である、プロモメチルラジカル(CH₂Br)のミリ波・サブミリ波スペクトルについて報告した。¹ 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。² CH₂Brの分子構造に関する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報告もあるが³、ミリ波・サブミリ波スペクトルの結果から求めた慣性欠損は⁷⁹Br同位体について 0.02896(20)amu²、⁸¹Br同位体について 0.02895(20)amu²となり、このことからCH₂Brは平面構造とっていることが示唆された。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。しかしながら前回のミリ波・サブミリ波帯の測定においては、超微細構造を完全に分離したスペクトル測定ができなかったため、CH₂Brの分子定数を完全に決定することができなかった。そこで今回我々は、水素核の超微細構造定数の決定と、臭素核の超微細構造定数をはじめとする他の分子定数の精度向上を目指し、CH₂Brのフーリエ変換マイクロ波(FT-MW)スペクトルの測定を行った。

【実験】スペクトル測定は、東京大学から静岡大学に移設・再立ち上げた、Balle-Flygare型フーリエ変換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ラジカルは二臭化メタン(CH₂Br₂)をArで0.5%濃度に希釈した混合ガスを、押し圧1気圧で真空槽に噴出させ、1.2kVの電圧で放電することにより生成させた。臭素核まで分離したミリ波・サブミリ波帯での測定結果を基にした分子定数をもとにN=1-0および2-1の遷移周波数を予想し、スペクトル探索を行った。その結果、水素核まで分離したCH₂Brラジカル由来と思われる超微細スペクトルを⁷⁹Br同位体、⁸¹Br同位体合わせて126本検出した。図1に45GHz付近で観測したCH₂⁷⁹BrのK_a = 1のスペクトルを示す。

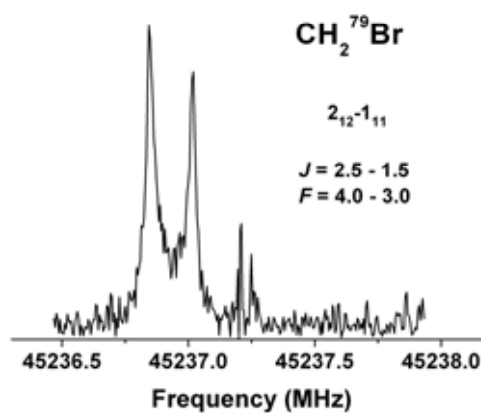


図1 CH₂BrのFT-MWスペクトル

【解析】臭素核($I(\text{Br})=3/2$) および水素核($I(\text{H})=I(\text{H}_1)+I(\text{H}_2)=0, 1$)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、分子定数を決定した。FT-MWで測定したデータのみを用いて決定した分子定数を表1に示す。残差は数kHz程度である。現在、ミリ波・サブミリ波帯の測定結果も合わせた解析を進めている。

【結果と考察】今回FT-MW分光法を用いることで水素核の超微細構造まで初めて分離でき、関連の定数を決定できた。今回の実験において、超音速自由噴流で極低温まで冷却したにもかかわらず $K_a = 1$ の遷移が観測できた。ミリ波・サブミリ波帯の測定により決定した慣性欠損の値から、このラジカルが平面構造をとっていることが示唆されているが、 $K_a = 1$ 準位の観測は等価な二個の水素核によるオルト種 ($K_a = 0$ が最低エネルギー準位)・パラ種 ($K_a = 1$ が最低エネルギー準位)の存在によるものであり、 CH_2Br ラジカルが平面構造をとっていることを改めて示すものといえる。この結果、水素核による超微細構造は $K_a = 0$ のみ現れることになり、 $T_{bb}(\text{H})$ については今回の測定では決定するに至らなかった。これについては $N=3-2$ のスペクトル測定によりある程度明らかになると思われる。

表1 CH_2Br の分子定数(MHz)

Constant	$\text{CH}_2^{79}\text{Br}$	$\text{CH}_2^{81}\text{Br}$
A	273773.9	273776.4
$B+C$	22327.3561(106) ^a	22246.7766(51)
$B-C$	462.425(56)	459.648(38)
Δ_J	0.01049(63)	0.012080(45)
Δ_{JK}	0.3296(25)	0.3221(35)
Δ_K	23.52	23.52
δ_J	0.00047822	0.0004727
δ_K	0.19261	0.18846
Φ_{JK}	0.0000197	0.00001619
ε_{aa}	-12567.415(170)	-12569.32(56)
$\varepsilon_{bb} + \varepsilon_{cc}$	-630.720(28)	-628.607(34)
$\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{cc}$	-788.3(20)	-764.94(135)
${}^s\Delta_N$	0.0003617	0.0004388
${}^s\Delta_{NK} + {}^s\Delta_{KN}$	0.4059	0.2455
${}^s\Delta_K$	0.8135	0.7053
${}^s\delta_N$	0.000179	0.000192
$a_F(\text{Br})$	22.7907(75)	24.5741(162)
$T_{aa}(\text{Br})$	-149.826(28)	-161.4510(45)
$T_{bb}(\text{Br})$	-38.9(64)	-113.3(32)
$\chi_{aa}(\text{Br})$	518.308(39)	433.176(104)3
$\chi_{bb}(\text{Br})$	-397.9(65)	-277.14(41)
$a_F(\text{H})$	-60.2088(83)	-60.2057(198)
$T_{aa}(\text{H})$	-21.905(27)	-21.891(59)

^a (3)

参考文献

- 尾関、斎藤、分子構造総合討論会 2004 (広島) 1D01. S. Bailleux et al. JCP, **122**, 134302 (2005)
- C. Yamada et al. JCP **75**, 5256 (1981). Y. Endo et al. JCP **77**, 3376 (1982). Y. Endo et al. JCP **79**, 1605 (1983). N. Inada et al. CPL **284**, 142 (1998).
- J. Moc and J. Panek, CPL **345**, 497 (2001).