

CO₂とジメチルスルフィド錯体のフーリエ変換マイクロ波分光(第2報)(神奈川工大・総研大*) 川嶋良章・廣田榮治*・森谷貴幸Fourier transform microwave spectroscopy of CO₂-DMS complex (2)

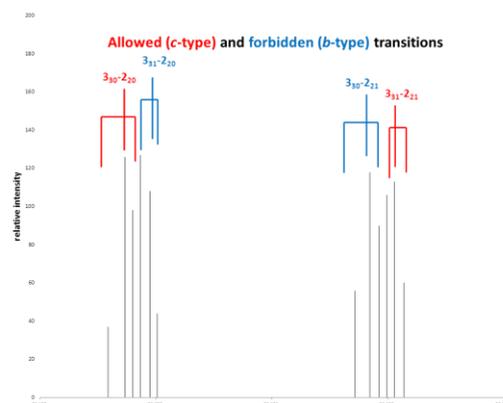
(Kanagawa Institute of Technology · The Graduate University for Advanced Studies)

Yoshiyuki Kawashima, Eizi Hirota, and Takayuki Moritani

【序】分子間力として強い水素結合と弱い Van der Waals 力が知られているが、その中間に位置する分子間相互作用には未解明のことが少なくない。この相互作用における酸素原子と硫黄原子の役割の差を明らかにするため、分子錯体を系統的に研究してきた。報告例のない CO₂-DMS についてフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光を用いて回転スペクトルを測定し昨年報告した¹⁾。測定された遷移周波数は通常の非対称コマ分子のハミルトニアンではフィットすることができなかった。今回、より多くのスペクトルを帰属し、遠心力歪定数が通常の分子錯体に比べて2, 3桁ほど大きなことが分かった。実験とスペクトル解析結果を報告し、この錯体の異常なスペクトルの原因について考察した結果を述べる。

【実験】市販の DMS と CO₂ をアルゴンやネオンで、それぞれ 0.5 % と 1.5 % に希釈、混合したものを背圧 3 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に導入して分子錯体を生成した。測定は 5 ~ 24 GHz の周波数領域を 0.25 MHz おきに 20 回あるいは 50 回積算、掃引して行った。精密測定は積算 200~2000 回で行った。

【結果と考察】測定周波数領域に観測した多数の吸収線から DMS 単量体と Ar-DMS 錯体によるものを除き、残った吸収線を CO₂-DMS 錯体に帰属した。和の規則を用いて $J=9$, $K_a=0\sim3$ 以下の遷移を帰属することができた。対称コマ分子に近いので、 a 型以外の遷移が b 型あるいは c 型いずれの遷移則に従うのか慎重に検討し、最終的に c 型遷移であると結論した。 a 型 R 枝遷移を 43 本および c 型 Q 枝と R 枝遷移を 26 本と 40 本帰属した。 $K_a=2$ の遷移は、図 1 に示すように、

Fig. 1 Allowed (c -type) and forbidden (b -type) transitions

見かけ上 b 型の選択則に従うサテライトを伴う。これらの遷移では K 型 2 重項分裂と 2 個のメチル基内部回転 1 次項が同程度の大きさとなり、回転・内部回転準位が混合するため、通常の c 型遷移のほかに禁制遷移である b 型遷移が測定される。そのような遷移: Q 枝と R 枝遷移を計 10 本帰属した。これらの測定された遷移周波数を通常の非対称コマ分子のハミルトニアンでフィットを試みた。6 次の遠心力歪項を導入し、残差を 0.86 MHz に抑えることができた。得られた分子定数を表 1 に載せる。表 1 で N は最小 2 乗法解析に用いられた遷移の数である。CO₂-ES

の値と比較すると $\text{CO}_2\text{-DMS}$ の遠心力歪定数の値が 2~3 桁大きなことが分かる。得られた 6 次の遠心力歪定数の値も極めて大きく、例えば $J=9$ で H_J による寄与は 28.9 MHz、また $K=3$ で H_K による寄与は 209.2 MHz と計算される。この原因として考えられるのは、(1) $\text{CO}_2\text{-DMS}$ 錯体の非対称性パラメーター κ が極めて -1.0 に近く、僅かな内部回転によって b, c 慣性主軸が大きく回転する。(2) $\text{CO}_2\text{-DMS}$ 錯体では分子間結合が弱く、 CO_2 が DMS に対して低周波数の振れ運動をしているとためと考えられる。このような内部運動として CO_2 が DMS に対して内部回転するもの (CO_2 の炭素原子と DMS の重心とを結ぶ軸の周りの角 τ で表す)、 CO_2 が DMS に対して rocking 的な動きをするもの (角 ϑ で表す) がある (図 2 を参照)。Gaussian09 を用いて *ab initio* MO 計算を MP2/6-311++G(d, p) レベルで行った。

計算したポテンシャルエネルギー曲面を図 3 に示す。振れ角 $\tau \pm 16^\circ$ 付近で極小となり、原点に高さ 1.2 cm^{-1} の山をもつ。振れ振動数は 8 cm^{-1} と計算された。また、測定された 2 個のメチル基による内部回転の分裂は、通常の内部回転プログラムではフィッティングできなかった。

Table 1. Molecular constants of the $\text{CO}_2\text{-DMS}$ and $\text{CO}_2\text{-ES}$ (Ethylene sulfide) complexes

Parameter	$\text{CO}_2\text{-DMS}$	$\text{CO}_2\text{-ES}$
A/MHz	4264.18 (40)	5243.22175 (13)
B/MHz	1382.805 (69)	1494.567725 (58)
C/MHz	1347.089 (67)	1277.238009 (54)
D_J/MHz	0.0545 (12)	0.00221743 (41)
D_{JK}/MHz	1.7115 (62)	0.0018369 (16)
D_K/MHz	16.75 (11)	0.0048578 (45)
d_1/MHz	-0.0093 (10)	-0.00035755 (23)
d_2/MHz	0.03732 (28)	0.000005716 (76)
H_J/kHz	0.0398 (89)	---
H_{JK}/kHz	-1.01 (60)	---
H_{KJ}/kHz	63.28 (36)	---
H_K/kHz	286.9 (81)	---
h_1/kHz	0.0284 (96)	---
h_2/kHz	-0.0274 (43)	---
h_3/kHz	-0.0343 (14)	---
$N/-$	109	117
$\sigma_{\text{fit}}/\text{MHz}$	0.8599	0.0016

Standard deviation (1σ)

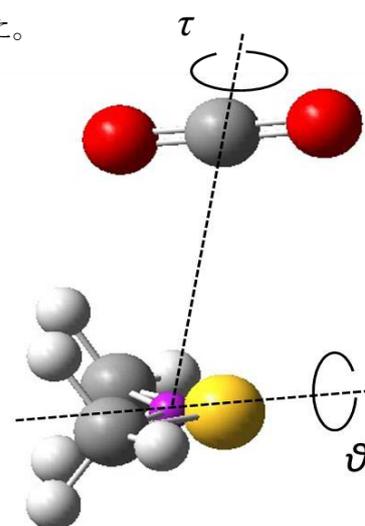


Fig. 2 rotational angles of $\text{CO}_2\text{-DMS}$

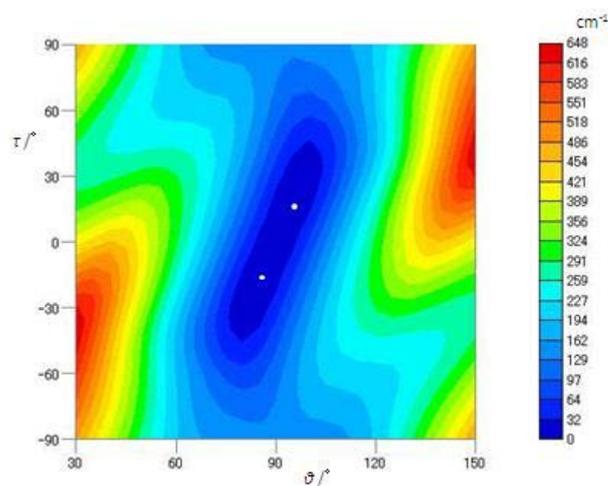


Fig. 3 Potential energy surface of $\text{CO}_2\text{-DMS}$

参考文献 ¹⁾ 森谷貴幸、川嶋良章、廣田榮治、
第 5 回分子科学討論会(札幌) 1A08 .

²⁾ Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012).