

CO<sub>2</sub> 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3報)

(総研大・神奈川工大) 廣田榮治・川嶋良章

Fourier transform microwave spectroscopy of CO<sub>2</sub>-DMS complex (3)

(The Graduate University for Advanced Studies · Kanagawa Institute of Technology) Eizi Hirota · Yoshiyuki Kawashima

**[序]** 弱い分子間力の解明に資するため、Kawashima ら<sup>1)</sup>は、CO または CO<sub>2</sub> と C<sub>2v</sub> 形分子：エチレンオキシドまたはエチレンスルフィド(ES)の錯体を取り上げ、フーリエ変換マイクロ波分光法(FTMW)によって分子構造、構成分子間伸縮振動数、解離エネルギー等を決定し、(希ガスや N<sub>2</sub>)・(ジメチルエーテルやジメチルスルフィド(DMS))等を含む関連錯体についての結果と併せ分子間力研究に寄与した。これら錯体の中で、CO<sub>2</sub>-DMS は回転スペクトルの帰属が困難で、分子構造解析は行われていなかった。川嶋ら<sup>2)</sup>は昨年 FTMW による予備的結果を報告したが、今回<sup>3)</sup>回転スペクトルの測定範囲を拡大して帰属を確認するとともに、通常非対称コマ回転ハミルトニアンを用いて解析した。その結果、この錯体の遠心力歪効果は異常で、定数は関連錯体の値より 2 ~ 3 桁大きく、回転線の標準偏差値を 1 MHz 以下に押さえるには 6 次項が必要であった。本研究ではこのような異常に大きい遠心力歪効果の原因を明らかにするために、錯体内運動と回転の相互作用を解析した。

**[分子内回転]** Ab initio MO 計算によって求めた最低周波数の 2 個の分子内運動は、CO<sub>2</sub> の回転  $\tau$  と rocking motion  $\theta$  である(前報告<sup>3)</sup>の Fig.2 参照)。とくに前者は、文献<sup>3)</sup>の Fig.3 のポテンシャル曲面が示すように、2 極小ポテンシャルをもっている(Fig.1)。本研究では内部回転  $\tau$  のみに注目する。

CO<sub>2</sub> の対称性から、ポテンシャル関数は  $\pi$  ごとに繰り返す。したがってそのフーリエ成分は  $\cos(2k\tau)$ ,  $k = \text{integer}$  のみから成り立ち、固有関数は

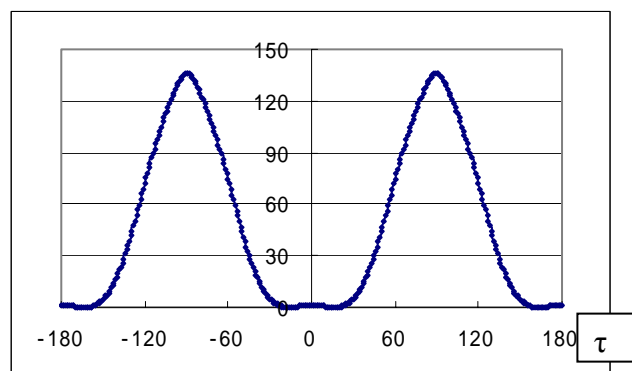
$$|s1\rangle = \sum C_k^{(1)} \cos(2k\tau),$$

$$|s2\rangle = \sum C_k^{(2)} \cos[(2k+1)\tau],$$

$$|a1\rangle = \sum S_k^{(1)} \sin[(2k+1)\tau],$$

$$|a2\rangle = \sum S_k^{(2)} \sin(2k\tau)$$

の 4 つのタイプに分かれる。ここで  $\tau$  の原点は、文献<sup>3)</sup>の Fig.2 に示されているように、CO<sub>2</sub> が、DMS の CSC 角を二等分し CSC 面に垂直な対称面に含まれている配置とした。原点でのポテンシャル山は  $1.25 \text{ cm}^{-1}$  である。 $|s1\rangle$  と  $|s2\rangle$ 、 $|a1\rangle$  と  $|a2\rangle$  は、 $\tau = \pm 90^\circ$  の山が高い ( $140 \text{ cm}^{-1}$ ) ためほとんど縮退している。これらの組を内部回転振動固有状態  $v = 0, 1$  とすると、 $v = 2$  ( $|s3\rangle$ ,  $|s4\rangle$ ) 以下は  $s, a$  が繰り返す。最低 3

Fig.1. CO<sub>2</sub> 内部回転ポテンシャル(in cm<sup>-1</sup>)

準位の固有値と分裂の計算値は  $\nu = 0$ : 3.456 cm<sup>-1</sup>, 0.318 kHz;  $\nu = 1$ : 11.272 cm<sup>-1</sup>, 3.738 kHz;  $\nu = 2$ : 23.050 cm<sup>-1</sup>, 46.027 kHz である。

**[回転スペクトル]** 内部回転振れ振動の回転軸が  $a$  慣性主軸に近似的に一致しているなど、分子構造にいくつかの簡単化を仮定し、回転定数の  $\tau$  依存性、慣性主軸が分子骨格に対し  $\tau$  とともにどのように回転するかを計算した。 $\tau = 0$  の対称構造では、大部分の関連錯体の場合と同様対称面は  $ab$  である。しかし  $B-C$  は 1.62 MHz と非常に小さい。 $\tau$  がゼロから変わると、 $bc$  慣性主軸は大きく回転し、回転角は  $\tau = 4.6^\circ$  で  $45^\circ$  に達する。一方  $B, C$  は反発して非対称度は急速に大きくなる。対称構造からポテンシャルミニマムに近い  $\tau = 15^\circ$  になると  $A, B, C$  はそれぞれ 2.2, 31.8, -30.4 MHz 変化する。慣性主軸の回転は回転遷移の選択律が  $a, c$  であることとよく対応する。 $b$ -type 遷移は、 $\tau$  の  $+$   $\leftrightarrow$   $-$  (すなわち  $\nu = 0 \leftrightarrow 1$ ) を伴い、未だ同定されていない。一方  $a$  軸まわりの運動は、 $A$  回転定数の  $\tau$  依存性が示す通り、 $b, c$  軸まわりの運動からほとんど独立しているが、内部回転振れ運動は回転とコリオリ結合する。この部分の回転・内部回転ハミルトニアンは近似的に  $H_{a\text{-axis}} = A J_a^2 + F p^2 - Q_a p J_a$  と書ける。ここに  $A = (h/8\pi^2)[I_a/(I_a^2 - (\Delta I)^2)]$ ,  $F = 4(h/8\pi^2)[I_a/(I_a^2 - (\Delta I)^2)]$ ,  $Q_a = 4(h/8\pi^2)[\Delta I/(I_a^2 - (\Delta I)^2)]$ 、 $I_a$  は錯体全体の  $a$  軸まわりの慣性モーメント、 $\Delta I$  は CO<sub>2</sub> と DMS の  $a$  軸慣性モーメントの差、 $p$  は内部回転の角運動量をそれぞれ表す。Ab initio MO 計算により求めた  $\tau = 0$  の対称構造から  $A = 4800, F = 19201, Q_a = 7629$  MHz と推定した。上記振れ振動固有値はこの  $F$  の値を用いてえた。コリオリ相互作用は  $\nu = 0$  と  $\nu = 1$  の間 ( $Q_{a01}$ ) および  $\nu = 1$  と  $\nu = 2$  の間 ( $Q_{a12}$ )、回転定数  $A, B, C$  の  $\tau$  依存性は  $\nu = 0$  と  $\nu = 2$  の間の行列要素 ( $A02, B02, C02$ ) として考慮した。観測された回転スペクトルを最小二乗法により解析した

(MHz) 本研究	文献 <sup>2)</sup> (4次項)	結果を下表に示す。ただし $Q_{a12}$ は $\sqrt{2}Q_{a01}$ に、 $A02$ は 60.0 MHz にそれぞれ固定した。 $Q_{a01}$ はよく決まっていないが、予想より小さい。 $B02, C02$ の値は上記分子モデルによって推定した値に近い。比較のため引用した文献 <sup>3)</sup> の結果は6次項を省いたものである。これと比較すると、3個のパラメータ： $Q_{a01}, B02, C02$ によって標準偏差が 16.0 MHz から 9.0 MHz に減少しており本研究で考慮した運動が異常な遠心力歪定数に寄与していることが分かる。一方4次項は、 $\Delta_K$ と $d_1$ を除いてほとんど変化していない。このことは6次項を含めた文献 <sup>3)</sup> の結果 (Table 1 <sup>3)</sup> ) でも成り立っている。異常な遠心力歪を説明するには、今回考慮したものの以外の原因を探索する必要がある。
$A$	4237.9(11)	4231.5(18)
$B$	1381.96(38)	1382.58(60)
$C$	1345.97(35)	1345.78(56)
$\Delta_J$	0.0449(39)	0.0510(45)
$\Delta_{JK}$	1.035(23)	1.712(26)
$\Delta_K$	11.66(11)	11.69(15)
$d_1$	-0.0078(20)	-0.0162(33)
$d_2$	0.0495(14)	0.03559(99)
$Q_{a01}$	82(207)	
$Q_{a12} = \sqrt{2}Q_{a01}$	fix	
$A02$	[60.0]fix	
$B02$	143.3(93)	
$C02$	-176(14)	
$\sigma_{\text{fit}}$	9.3	16.0

<sup>1)</sup> Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012). <sup>2)</sup> 森谷貴幸、川嶋良章、廣田榮治、第5回分子科学討論会、札幌、2011、<sup>3)</sup> 川嶋良章、廣田榮治、森谷貴幸、第6回分子科学討論会、東京、2012。