

N₂ とジメチルエーテル錯体のフーリエ変換マイクロ波分光(第 2 報)

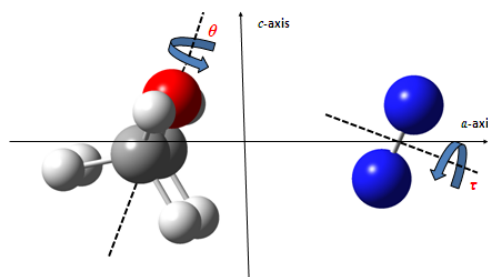
(神奈川工大・総研大*) 川嶋良章・廣田榮治*

Fourier transform microwave spectroscopy of N₂-dimethyl ether complex (2)

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

Yoshiyuki Kawashima and Eizi Hirota

【序】先に、N₂-ジメチルエーテル (DME) 錯体 (図 1) の a 型遷移が 2 組の強弱対から成り立つことを観測し、大きな分裂は N₂ 分子のオルトとパラ状態に、対をなす小さな分裂は DME の内部回転運動によるものと解釈し、発表した¹⁾。最近、類似分子である N₂-エチレンオキシド (EO) の回転スペクトルも 4 組から成り立つこと、さらに回転定数 *A* や遠心力歪定数がこれらの組の間で特徴ある差を示すことを見出し、錯体の構造、内部回転運動および *a* 軸に関するコリオリ項によって説明した²⁾。今回、N₂-DME についてさらに詳細な情報をえるため、¹⁵N₂-DME の回転スペクトルを測定し、ノーマル種についての結果と比較しながら、4 組の回転定数と遠心力歪定数を錯体の立体配置や分子間運動と関連づけて議論したので報告する。

Fig. 1 Molecular structure of N₂-DME

【実験】市販の DME と N₂ をアルゴンで、それぞれ 0.4 % と 1.6 % に希釈、混合したものを背圧 3~5 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 4 ~ 24 GHz の周波数領域を 0.20 MHz おきに 20 回あるいは 50 回積算、掃引して行った。精密測定には 200~2000 回積算した。

【結果と考察】 a 型遷移 $J = 2 \leftarrow 1 \sim 5 \leftarrow 4$ に加え、今回新たに $J =$

Table 1. Molecular constants of the ¹⁵N₂-DME

	<i>ortho</i> (s)	<i>ortho</i> (w)	<i>para</i> (s)	<i>para</i> (w)
<i>A</i> / MHz	6465 (16)	6364 (23)	9774 (29)	8882 (32)
<i>B</i> / MHz	2130.76 (14)	2136.15 (20)	2116.666 (65)	2124.315 (93)
<i>C</i> / MHz	1764.28 (12)	1770.02 (18)	1793.523 (60)	1791.658 (86)
Δ_J / MHz	-0.0028 (22)	-0.0081 (33)	0.0432 (10)	0.0277 (14)
Δ_{JK} / MHz	-0.995 (93)	-0.93 (14)	-0.689 (44)	-1.693 (65)
δ_J / MHz	0.0063 (14)	0.0069 (21)	0.00757 (73)	0.01812 (97)
σ / MHz	0.360	0.550	0.180	0.260
Δ / uÅ ²	-28.94 (19)	-30.64 (19)	-8.75 (13)	-12.79 (19)

量子化学計算による N₂-DME のポテン

シヤルエネルギー曲線 (PES) を図 2 に示す。横軸は DME の C_2 軸回りの内部回転角 θ 、縦軸は N_2 分子の内部回転角 τ である。 N_2 内部回転ポテンシャル山は 31cm^{-1} 、固有値は $\nu = 0, 1, 2, 3$ について $0.0, 0.35071, 12.0398, 15.2025\text{cm}^{-1}$ である。2 番目の内部運動は DME の内部回転角 θ ではなく、 τ と θ が混ざった”concerted”内部運動 ϕ と考えられる。 τ と ϕ を、直交する縦横の軸にとれば、4 個の安定配置があり、次のようなエネルギー行列がえられる。

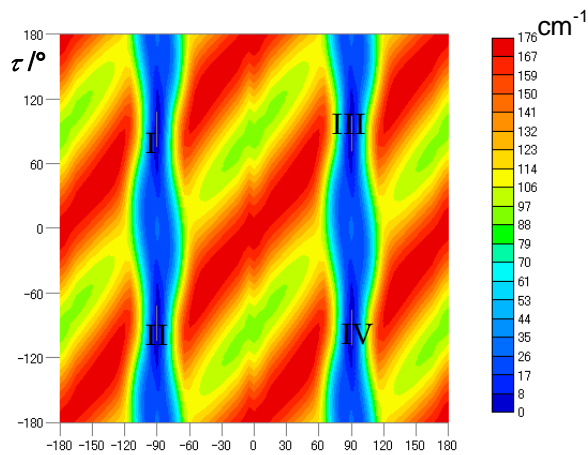


Fig. 2 Potential energy surface of the N_2 -DME

I	E_0	$-t_1/2$	$-t_2/2$	$-t_3/2$
II		E_0	$-t_3/2$	$-t_2/2$
III			E_0	$-t_1/2$
IV	symmetric			E_0

図 2 の PES から $I \Leftrightarrow II$ と $III \Leftrightarrow IV$ の行列要素 t_1 および $I \Leftrightarrow IV$ と $II \Leftrightarrow III$ の t_3 を考慮し、 t_2 は無視することができる。

スピン関数は $^{15}N_2$ -DME および $^{14}N_2$ -DME に対して G_4 グループから次のようになる。

$$^{15}N_2\text{-DME} \quad (3A_1 + B_1) \times (36A_1 + 28A_2) = 108A_1 + 84A_2 + 36B_1 + 28B_2$$

$$^{14}N_2\text{-DME} \quad (6A_1 + 3B_1) \times (36A_1 + 28A_2) = 216A_1 + 168A_2 + 108B_1 + 84B_2$$

一方全波動関数の対称性はそれぞれ B_2, A_2 になるのでスピン重率は $^{15}N_2$ -DME に対して、

$^{15}N_2$ -DME	<i>ortho</i> (s) $\rightarrow B_2$ symmetry	spin weight	108
	<i>ortho</i> (w) $\rightarrow B_1$ symmetry		84
	<i>para</i> (s) $\rightarrow A_2$ symmetry		36
	<i>para</i> (w) $\rightarrow A_1$ symmetry		28

となり、これまでの *ortho*、*para* の呼称とは逆になる。1(s) - 2(s)、3(w) - 4(w) の回転定数 A および遠心力歪定数 D_{JK} の差は次の式で与えられる。 ΔD_{JK} は $(Q_{aN})^4$ を $(Q_{aN} \times Q_{bN})^2$ で置き換え、 $Q_{bN} \approx 0.1 Q_{aN}$ と仮定した。

$$\Delta A = - (Q_{aN})^2 (t_1' + t_1'') / [(\Delta_N)^2 - (t_1'/2 + t_1''/2)^2]$$

$$\Delta D_{JK} = -0.01 (Q_{aN})^4 (t_1' + t_1'') [3(\Delta_N)^2 + (t_1'/2 + t_1''/2)^2] / [(\Delta_N)^2 - (t_1'/2 + t_1''/2)^2]^3$$

$Q_{aN} = 2, t_1' + t_1'' = 3.514, \Delta_N = 13.446 \text{ cm}^{-1}$ を代入して、数値計算をすると、 ΔA は -2371.24 MHz 、 ΔD_{JK} は -1.64 MHz となり、測定値 -3309 (s), -2518 (w) MHz、 $+0.306$ (s), -0.763 (w) MHz と対比すると、両者の間の一致は半定量的な段階を超えており、上記内部運動のモデルが妥当なものであることを示唆している。

【参考文献】¹⁾分子構造討論会 4B13(2006)静岡 ²⁾第 13 回分子分光研究会(2013)岡山