

窒素分子とジメチルエーテル分子錯体のフーリエ変換マイクロ波分光(第3報)

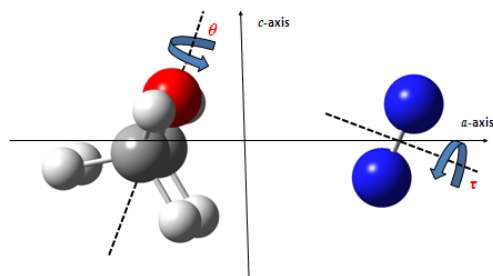
(神奈川工大¹・総研大²) ○川嶋良章¹・廣田榮治²Fourier transform microwave spectroscopy of N₂-dimethylether complex (3)(Kanagawa Institute of Technology¹ and The Graduate University for Advanced Studies²)○Yoshiyuki Kawashim¹ and Eizi Hirota²

【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、計 4 個の組から成り立っていることを報告した¹⁻²⁾。今回さらに和の法則を用いて ¹⁵N₂-DME, ¹⁴N₂-DME の *c* 型遷移を検出した。従来通り、4 組の回転スペクトルは、N₂ の 2 個の N 原子、DME の 2 個の CH₃ 基がそれぞれ交換してできる 4 通りの組み合わせに帰着した。さらに測定周波数を、4 組個別に、非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用いて解析し、回転定数と遠心力歪定数を求めた。回転定数 *A* が組によって大きく異なるなど興味深い結果をえている。これらの実験データを基に、理論計算を援用して、N₂-DME の動的構造を議論する。

【実験・理論計算】実験は前回の報告¹⁻²⁾と同様である。量子力学計算は MP2/6-311++G(d,p), aug-cc-pvDZ, aug-cc-pvTZ で行った。

【結果と考察】DME の 2 個のメチル基の内部回転による分裂 (多くの場合 3 本) と、すでに測定されている *a* 型 $J = 1 \leftarrow 0 \sim 5 \leftarrow 4$ 遷移の周波数から、和の法則を用いて *c* 型 *R* 枝・*Q* 枝遷移を検出、帰属した。測定されたすべての遷移周波数を、4 個の状態ごとに、非対称コマの回転ハミルトニアンを用いて解析し、回転定数と遠心力歪定数を求めた。結果を表 1 に示す。フィットの標準偏差は周波数測定誤差より数桁以上大きく、モデルの抜本的改善が不可欠である。その方向を示唆する興味ある結果がえられている。特に注目すべきは回転定数 *A* であり、組によって値が大きく異なっている。これらの結果は、コリオリなどの相互作用が大きく、異なる状態の回転構造を同時に解析することが不可欠であることを暗示している。表 1 に示した状態の帰属は以下のステップで行った。まず ¹⁴N₂ 種の超微細構造から、N 原子交換についてオルト・パラを決定した。次いで、¹⁵N₂ と ¹⁴N₂ の N 原子交換に対する対称性、核スピン統計の違いに注目し、¹⁵N₂ 種のパラ・オルトを選んだ。この選択が妥当であることは分子定数にも明示されている。¹⁵N₂-DME で測定した CH₃ 基内部回転分裂は、組の中ではほぼ一定の値を取っている：オルト *s*: 約 0.36MHz; オルト *w*: 約 0.27MHz; パラ *s* と *w*: 約 0.21MHz。これらの内部回転分裂からメチル基のポテンシャル障壁 *V*₃ を決めるには、内部運動などについてのモデル構築が不可欠である。

次いで、N₂(τ), DME(θ)の内部回転角を縦・横軸にとったポテンシャル図を量子化学計算により作成した。一つの安定配置から次の等価な配置へのパスのうちエネルギーのもっとも低いのは τ 軸に沿って延びており、途中 20 ~ 30 cm⁻¹ 程度の山を経る。これに対して、 θ 軸方向

Fig. 1 Molecular structure of N₂-DME

にはエネルギーの低いトラフはなく、少なくとも 150 cm^{-1} 程度の山を越さなければ次の安定点に到達しない。ところが τ/θ 軸双方と約 45° の角をなす方向（仮に ω と呼ぶ）にエネルギーの低いトラフがあり、やはり π ごとの周期をもつので、実効的には DME(θ)の内部回転と同様の役割を果たしていると考えられる。すなわち強いオルト・パラ成分に弱いサテライトを与える。 ω パスの詳細はいまだ明らかではないが、 N_2 が内部回転 (τ) すると、それに応じて内部回転する DME の内部回転角 (θ) の向きが規定され、トラフの傾きが $+45^\circ$ かあるいは -45° に傾く。このような状況は $\text{N}_2\text{-EO}$ 錯体でもありうるが、その効果は無視できる大きさであった。 ω パスの固有状態エネルギー間隔は狭く、 τ 軸に沿った内部回転の場合の数分の一と想像される。

エネルギー準位構造は、 $\text{N}_2\text{-EO}$ 錯体の場合³⁾と同様に構築できる。ただし錯体全体の対称性が、EO では CH_2 フェルミ粒子の偶 (2 対) 交換によって規定されるのに対し、DME では奇 (3 対) 交換であるために異なること、EO(θ)の内部回転に比し、 ω “内部回転” のエネルギー準位間隔がはるかに狭いことなどを考慮することが重要である。 ω 内部回転パスが τ/θ 軸双方と約 45° の角をなすことを上に注意したが、この事実は錯体全体の対称性が $\text{N}_2\text{-EO}$ 錯体では G_4 であるのに対し、 $\text{N}_2\text{-DME}$ 錯体では C_2 に低下していることを意味する。4 組の状態の間に、さらに異なった 4 組間にも、新規の相互作用が追加される。現在このような状況を詳細に検討しながら、解析を進めている。

Table 1. Preliminary molecular constants of the $\text{N}_2\text{-DME}$

$^{15}\text{N}_2\text{-DME}$	<i>ortho</i> (s)	<i>ortho</i> (w)	<i>para</i> (s)	<i>para</i> (w)
A / MHz	9745.90 (67)	2747 (10)	6518.7 (17)	11138.669 (84)
B / MHz	2131.86 (11)	2151.1 (26)	2120.51 (48)	2118.223 (14)
C / MHz	1764.28 (11)	1786.4 (18)	1786.10 (33)	1798.131 (14)
Δ_J / MHz	0.3794 (17)	-0.790 (50)	-0.3480 (48)	0.16718 (14)
Δ_{JK} / MHz	-7.179 (76)	37.8 (18)	-4.07 (24)	1.4229 (97)
δ_J / MHz	0.0294 (11)	0.009 (16)	-0.0056 (34)	0.01491 (14)
σ / MHz	1.26	12.9	2.79	0.16

$^{14}\text{N}_2\text{-DME}$	<i>ortho</i> (s)	<i>ortho</i> (w)	<i>para</i> (s)	<i>para</i> (w)
A / MHz	6692.26 (38)	11057.29 (10)	9682.47 (13)	2830.9 (26)
B / MHz	2205.80 (13)	2202.514 (21)	2216.947 (26)	2226.46 (96)
C / MHz	1849.521 (89)	1861.363 (21)	1825.943 (28)	1836.78 (75)
Δ_J / MHz	-0.3334 (17)	0.17849 (46)	0.43097 (58)	-1.493 (30)
Δ_{JK} / MHz	-4.055 (63)	1.757 (15)	-6.842 (19)	28.49 (64)
δ_J / MHz	0.0016 (13)	0.01468 (26)	0.02834 (35)	0.0079 (85)
σ / MHz	0.61	0.18	0.46	8.2

【参考文献】¹⁾分子構造討論会 4B13(2006)静岡 ²⁾第 7 回分子科学討論会 1A13(2013)岡山

³⁾Y. Kawashima and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13855 (2013).