4Da05

1,1-ジメチルシラシクロブタンの内部回転、環パッカリング、回転

—フーリエ変換マイクロ波スペクトルの解析—

(総研大) ○廣田榮治、(金沢大) 大橋信喜美、(神奈川工大) 川嶋良章、宇佐美豪士

1. はじめに

標記分子 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ は、2 個のメチル基の内部回転とシラシクロブタン環のパッカリングという 2 種類の大振幅振動をもちながら対称性が高く、その動的特性は興味深い。分子構造総合討論会 2002 において、ノーマル種および Si, C 同位体種の回転スペクトルとその帰属を報告した¹⁾。今回ノーマル種のスペクトルの解析を行ったので報告する。

2. 内部運動モデル

等価な 2 個のメチル基の内部回転状態は、双方のメチルが非縮重 A 状態にある [AA]、双方が縮重 E 状態にあつて、Si から見て同じ向きに回転している [AE]、逆向きに回転している [EA]、片方が A 状態に、他方が E 状態にある [EE] の 4 種のサブレベルに分裂する。これら内部回転状態と環パッカリングの対称、逆対称状態が組み合わせられ、全部で 8 種類、18 個の内部状態が存在する。さらに、それぞれに回転が付け加わり、内部回転・環パッカリング・回転状態が形成されている。

まず、内部回転と環パッカリングの結合は、(1) 2 個のメチル基内部回転軸と慣性主軸 a , b とのなす角が、環パッカリング座標 X (角度) に対して線形に変化する、(2) 2 個のメチル基内部回転ポテンシャル定数が X に

$$V_{3-1} = V_3 + V_3'X + \dots, \quad V_{3-2} = V_3 - V_3'X + \dots$$

のように依存する、この 2 つの原因によって起こると仮定する。内部回転と回転の相互作用には通常の実現を用いたが、 V_3 が約 1.5 kcal/mol である¹⁾ので、 a 軸に関する linear term のみを考慮した。環パッカリングはコリオリ相互作用により回転角運動量 c 軸成分と結合する。結合定数を Q_c で表した。ハミルトニアン行列は環パッカリングについて対称、逆対称の 2 個の対角ブロックとその間の相互作用を表す非対角ブロックに分けられ、次ページのように表すことができる。ここに Δ は環パッカリングによる分裂、 $\{ABC\}$ は回転エネルギー (遠心力歪を含む)、 $\{J\}$, $\{Q_c\}$ は内部回転・回転、環パッカリング・回転の相互作用行列要素をそれぞれ表す。また $\{\delta\}$ は回転によらない内部回転のみの行列要素である。非対角項中、[AE], [EA], [EE] は、行列要素がこれら内部回転状態にのみ存在することを示している。[.....] の指定のない項はすべての内部回転状態で存在する。

3. スペクトル解析

もっとも推定が困難なパラメータは環パッカリング分裂 Δ である。回転スペクトル (a -type R-branch $J=1-0, \dots, 5-4; K_a \leq J''$) に局所的な摂動の見られないこと、Vilkov ら²⁾が、ラマンデータ³⁾を用いて調整した *ab initio* 計算値が 1.5 cm^{-1} であること、などから、当初 10000 MHz 以上と見積もった。しかし、この仮定では [AA], [AE] のスペクトルは再現できたが、[EA], [EE] はフィットできなかった。後者のスペクトルを説明し、しかも回転遷移に大きな局所的摂動を起こさないためには、 Δ を数 10 MHz 以下にとらなければならない。シラシクロブタンの $\Delta = 75.75 \text{ MHz}$ ⁴⁾ も小さな分裂を示唆している。実際、 $\Delta = 14.9$, $Q_c = 0.66 \text{ MHz}$ によって [AA], [AE], [EA] の観測スペクトルを標準偏差値 0.0226, 0.0320, 0.0216 MHz で再現できた。[EE] は 0.045

	ee	oe	oo	eo	ee	oe	oo	eo
ee	$-\Delta/2 +$ {ABC}			{J _z } [AE,EE]	{δ} [EE]	{Q _c }		{J _z } [EA,EE]
oe		$-\Delta/2 +$ {ABC}	{J _z } [AE,EE]		{Q _c }	{δ} [EE]	{J _z } [EA,EE]	
oo			$-\Delta/2 +$ {ABC}			{J _z } [EA,EE]	{δ} [EE]	{Q _c }
eo				$-\Delta/2 +$ {ABC}	{J _z } [EA,EE]		{Q _c }	{δ} [EE]
ee					$+\Delta/2 +$ {ABC}			{J _z } [AE,EE]
oe						$+\Delta/2 +$ {ABC}	{J _z } [AE,EE]	
oo							$+\Delta/2 +$ {ABC}	
eo								$+\Delta/2 +$ {ABC}

MHz でフィットできたが、行列要素{δ}などえられた分子定数に問題がある。内部回転 linear 項{J_z}について得られた値は環パッカリング対称状態、逆対称状態、非対角ブロックで 1.62, 1.63, 1.18 MHz で、このうち対角ブロックの値は、パッカリング角を 30°に固定すると、内部回転ポテンシャル V₃=1.67 kcal/mol を与える。ジメチルシランの値: 1.647 kcal/mol に近い⁵⁾。

上記内部運動モデルを置換反転群に基づく取り扱い⁶⁾によって検討した。得られたエネルギー行列は上に示したものと本質的に同じであるが、大振幅運動間の相互作用の高次項などを系統的に導入できる点優れており、これにより[EE]のスペクトルフィットを改善する。

¹⁾川嶋良章、宇佐美豪士、真鍋弥生、中村昭夫、廣田榮治、分子構造総合討論会 2002、神戸。

²⁾Vl. P. Novikov, S. A. Tarasenko, S. Samdal, Q. Shen, L. V. Vilkov, *J. Mol. Struct.* **477**, 71-89 (1999).

³⁾J. R. Durig, D. A. C. Compton, M. Johnson-Streusand, *J. Mol. Struct.* **56**, 175-190 (1979).

⁴⁾W. C. Pringle, Jr., *J. Chem. Phys.* **54**, 4979-4989 (1971).

⁵⁾L. Pierce, *J. Chem. Phys.* **34**, 498-506 (1961).

⁶⁾N. Ohashi, J. Pyka, G. Yu. Golubiatnikov, J. T. Hougen, R. D. Suenram, F. J. Lovas, A. Lesarri, Y. Kawashima, *J. Mol. Spectrosc.* **218**, 114-126 (2003).