

1P087 フーリエ変換マイクロ波分光によるジメチルエーテル・ネオン錯体分子の回転スペクトル

(神奈川工大¹・金沢大理²・総研大³) 森田康理¹, 川嶋良章¹,
大橋信喜美², 廣田榮治³

【序】現在までに 600 以上の錯体分子が F T M W 分光法で測定されている。その中で、図 1 に示したジメチルエーテル・ネオン錯体のように、 C_{2v} 対称性を持つ分子と希ガスとの分子錯体は、2 個の等価で安定な立体配置を取る。錯体がこれらの安定な状態間をトンネル効果によって遷移すれば状態間の縮退が解け、回転スペクトルは 2 本に分裂して観測される。ジメチルエーテル・ネオン錯体の場合、この分裂幅は約 800 MHz であることが、Caminati 等によって報告されている¹⁾。この錯体ではファンデル

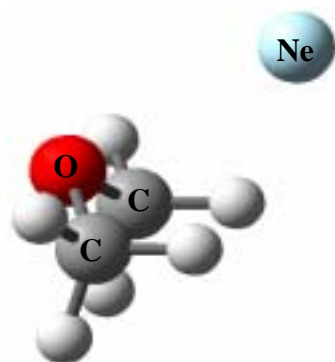


Fig.1 Dimethylether--Ne Complex

ワールス結合が弱く Ne 原子が極めて大きな振幅の運動をしている。回転スペクトルの詳細を明らかにするために、とくに低い J の遷移の観測が重要と考え、5 ~ 21 GHz の低周波数領域でジメチルエーテル・ネオン錯体の回転スペクトルを測定・解析した。

【実験】市販のジメチルエーテルをネオンガスで 1% の濃度に希釈し、これを背圧 2 atm で分子線噴射ノズルから共振器セル内に噴射させて回転スペクトルを測定した。5 ~ 21GHz の周波数領域を 20 回積算しながら掃引した結果、多数の吸収線を得ることができた。これらの吸収線から、ジメチルエーテルの単量体と二量体およびそれらの各種同位体の吸収線を差し引き、残った吸収線をジメチルエーテル・ネオン錯体に帰属した。ペルチェ素子を使用して分子線噴射ノズルを冷却し、それに伴うスペクトル強度変化を観察した。おおよそ -20 °C まで冷却すると、単量体のスペクトル強度には変化が見られなかったが二量体のそれは少し増大することが分かり、これも帰属を進める上での参考とした。Caminati 等が求めた分子定数から、5 ~ 21GHz の周波数領域に現れるジメチルエーテル・ネオン錯体のスペクトルの周波数を計算し、観測スペクトルと比較した。

【結果と考察】測定の結果、5 ~ 21 GHz の周波数領域に 10 本のジメチルエーテル・ネオン錯体の回転スペクトルを観測した(表 1)。測定された回転遷移はすべて (+) (-) 状態間の c 型遷移であり、(+)(+) 状態間や (-)(-) 状態間の a 型遷移は観測されなかった。測定された吸収線は図 2 に示すように複雑に分裂していた。この分裂は、ジメチルエーテルに含まれるメチル基の内部回転の影響によるものと考えている。ジメチルエーテル・アルゴ

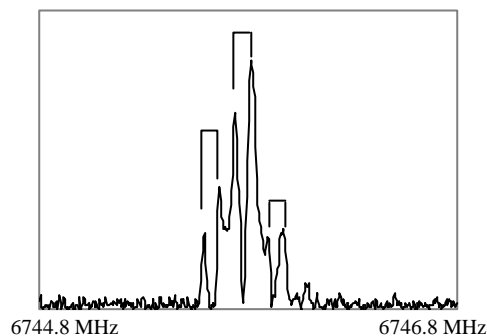


Fig.2 Observed rotational spectrum of transition

$2_{12}(-) - 2_{02}(+)$ at 6745.78MHz

ン錯体の回転スペクトルでは、このような分裂は測定されなかった²⁾。このことからジメチルエーテル・ネオン錯体ではファンデルワールス結合が弱く、ジメチルエーテルのメチル基内部回転運動に対する束縛が小さいものと考えられる。また、Ne や錯体全体が軽いことも分裂に寄与していると考えられる。観測した吸収線の解析には、Caminati 等の用いた Pickett-type coupled Hamiltonian ではなく、Permutation-Inversion group を基礎とした Hougen - 大橋理論を用いた。Caminati 等が観測した 61 ~ 95 GHz の周波数領域における吸収線 50 本を含め観測スペクトルを 1 ~ 2 MHz 程度の誤差で再現することができた。表 2 に得られた分子定数を、Caminati らの結果とともに示す。今後は周波数領域をさらに 35 GHz 程度にまで広げ、ジメチルエーテル・ネオン錯体の吸収線を観測していく予定である。

Table 1 Transition frequencies observed for (CH₃)₂O--Ne complex

$J'_{Ka'Kc'}$	$\leftarrow J''_{Ka''Kc''}$	obs/MHz	calc/MHz	o-c/MHz
110(+)	000(-)	11309.7398	11310.1277	- 0.3879
110(-)	000(+)	12898.2049	12896.7410	1.4639
211(+)	101(-)	16967.3795	16964.5824	2.7971
211(-)	101(+)	18522.4730	18523.6609	- 1.1879
111(-)	101(+)	7250.5825	7248.7652	1.8173
212(+)	202(-)	5165.5668	5165.9848	- 0.4180
212(-)	202(+)	6745.7824	6745.3129	0.4695
221(+)	211(-)	18641.1910	18639.4347	1.7563
221(-)	211(+)	20062.1027	20062.9898	- 0.8871
220(+)	212(-)	20212.7700	20213.6483	- 0.8783

Table 2 Obtained values of the rotational and centrifugal distortion constants and the energy difference between (+) and (-) states.

	本研究	Caminati等
A /MHz	9280.68 (22)	9281.9 (3)
B /MHz	2825.24 (14)	2823.7 (2)
C /MHz	2305.34 (24)	2302.6 (3)
D_J /MHz	0.0595 (29)	0.052 (1)
D_{JK} /MHz	2.301 (16)	2.245 (7)
D_K /MHz	-1.767 (23)	-1.62 (3)
d₁ /MHz	-0.0129 (10)	-0.0152 (3)
d₂ /MHz	-0.015670 (18)	-0.01567 (4)
F /MHz	815.82 (43)	807.2 (9)

【参考文献】

- 1) Assimo Maris and Walther Caminati, J.Chem.Phys.**118**, 1649(2003).
- 2) P. Ottaviani, A. Maris, W. Caminati, Y. Tatamitani, Y. Suzuki, T. Ogata, and J. L. Alonso, Chem. Phys. Lett. **361**, 341(2002).