

DME...CO と DME...N₂ のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大*、総研大**) 川嶋良章*、森田康理*、豊谷仁男*、廣田榮治**

【序】ジメチルエーテル (DME) と希ガス (Ne, Ar, Kr, Xe) や CO₂, OCS, SO₂ との錯体および DME 2 量体の回転スペクトルは、すでにフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法によって検出、測定され、報告されている。本研究は、異核および等核 2 原子分子と DME との錯体である DME-CO と DME-N₂ を取り上げ、FTMW 分光計を用いて回転スペクトルを観測・帰属し、得られた分子定数から錯体の分子構造と分子内運動についての知見を得ることを目的とした。

【実験】市販の DME と CO または N₂ を、アルゴンガスでそれぞれ 0.4 % と 1.2 % に希釈、混合し、背圧 2 ~ 3 atm で分子線噴射パルスノズルから共振器セル内に導入した。回転スペクトルは 30 ~ 1000 回積算し、観測・記録した。

【結果と考察】DME-CO のスペクトル 6 ~ 18GHz の周波数領域を 30 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。観測された吸収線から DME の単量体と二量体、各種同位体および DME-Ar の吸収線を除き、残った吸収線を DME-CO 錯体に帰属した。約 3 ~ 15MHz の分裂をもつ二重線 29 組、計 58 本のスペクトル線を *a* 型遷移に帰属した。これらのスペクトルは、さらにメチル基の内部回転によるとと思われる分裂を示している。同様に、¹³CO と C¹⁸O 種のスペクトルを測定し帰属した。得られた慣性欠損 ($\Delta = I_{cc} - I_{aa} - I_{bb}$) が $-5.76 \text{ u}\text{\AA}^2$ であり、また炭素および酸素原子の *r_s* 座標 ($a_C = 2.1452 \text{ \AA}$, $b_C = 0.5582 \text{ \AA}$, $c_C = 0.0457i \text{ \AA}$; $a_O = 2.4079 \text{ \AA}$, $b_O = -0.4683 \text{ \AA}$, $c_O = 0.1101i \text{ \AA}$) から DME-CO の重い原子が一平面にあること、CO の炭素原子は酸素原子より DME に近いこと、CO と *a* 軸の間の角は $75.7 (2)^\circ$ であることが分かった。*r_s* 座標から求めた CO の結合距離は $1.060 (16) \text{ \AA}$ で、単量体 CO の結合距離 (1.13089 \AA) より短い。これは CO が大振幅振動をしているためと考えられる。

DME を含む分子錯体について、重心間の距離 R_{cm} 、力の定数 k_s 、および Lennard-Jones 型ポテンシャルを仮定して得られた解離エネルギーを表 1 で比較した。DME-CO の力の定数は DME-CO₂ の 1/8 程度であり、van der Waals 結合は DME-Ne 錯体の結合に近い。

DME-N₂ のスペクトル 6 ~ 21GHz の周波数領域を 30 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。観測された吸収線から DME-CO のスペクトルを除き、残りを DME-N₂ に帰属した。超微細項分裂が似たパターンを示す対を探し、4 組の対を見つけることができた。測定された周波数を、遷移の上の回転量子数 *J* で割った値 (有効 $B + C$ に相当) を *J* に対してプロットしたグラフを図 1 に示す。この 4

組は低周波数 A グループと高周波数 B グループに分けられ、さらにそれぞれが 2 組 ($A_1, A_2; B_1, B_2$ と表記) に分裂している。観測スペクトルは、これまでに報告された DME 錯体のいずれとも異なって、非対称コマ分子のスペクトル図形とは合わない。A の組の $J=2 \leftarrow 1$ 遷移の強度は弱いが、B の組では強く観測されている。4 組すべてについて低周波数側成分が高周波数成分より強く、錯体がスピン重率を持つものと推察される。 A_1 と B_1 の回転定数の差は大きく、 A_2 と B_2 の組での差は小さい。また、B の方が遠心力歪が大きい。これまでの実験結果から 4 組の安定な状態が存在するが、DME と N_2 の結合力が弱いために、お互いに自由回転に近い振る舞いをしているものと考えられる。得られた回転定数から分子間距離を求めると約 3.3 ~ 3.4 Å と見積もられ、 N_2 は DME の C_{2v} 対称軸に垂直に配置 (T 型構造) していると予想される。今後は ^{15}N 種のスペクトルを測定し、DME- N_2 の内部運動に関する知見を得る予定である。

Table 1. Bond length, stretching force constant, and dissociation energy of DME complexes

complex	$R_{c.m.} / \text{\AA}$	K_s / Nm^{-1}	E_B / kJ	Ref.
DME-Ne	3.48	1.0	1.0	J. Chem. Phys., 118 (2003) 1649
DME-CO	3.68	1.4	1.6	This work
DME-Ar	3.53	2.3	2.5	Chem. Phys. Lett., 361 (2002) 341
DME-DME	3.80	4.7	5.7	J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 2739
DME-OCS	3.56	6.7	7.1	J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 7372
DME-CO ₂	3.26	10.9	9.7	J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 11234

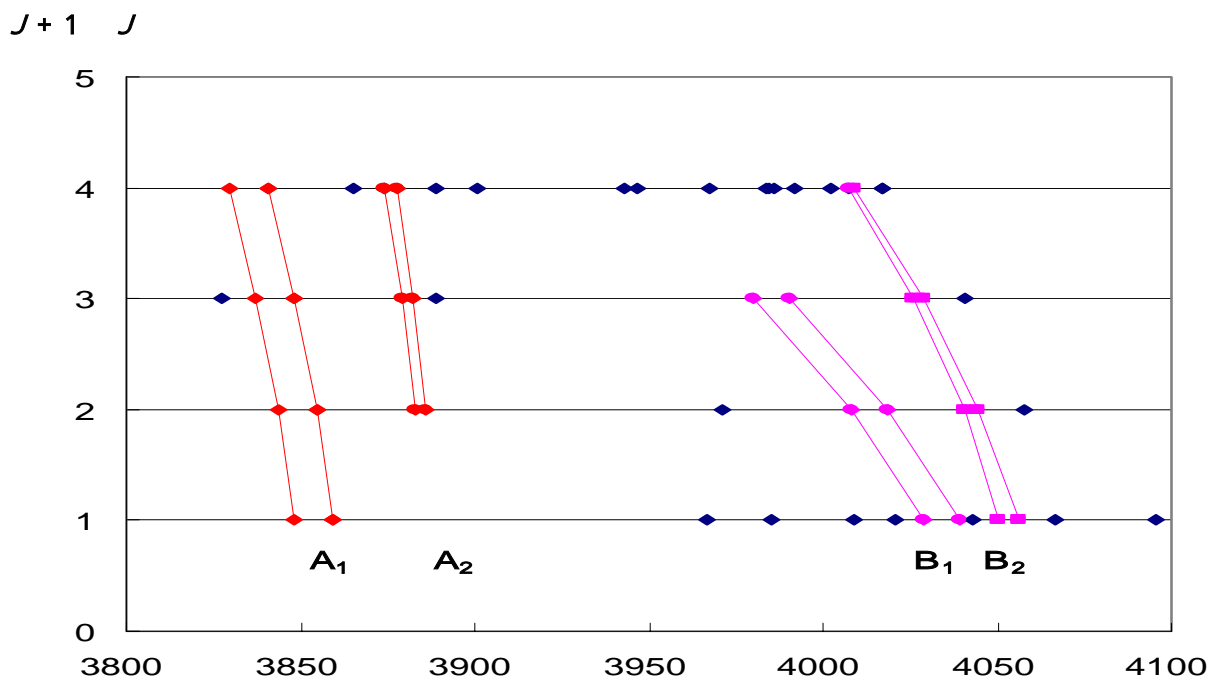


Fig. 1 Effective rotational constant ($B + C$) / MHz