

【序】 3個のメチル基を有して分光的に興味深い N-tert-butylformamide(NTBF)には τ (OC-NC)=0° の E-型と τ (OC-NC)=180° の Z-型の2つの構造異性体が存在する。本研究では超音速ノズルジェットフーリエ変換型マイクロ波 (FTMW) 分光器を用いてこの2つの異性体それぞれの純回転スペクトルを測定・解析し、その回転エネルギー構造を明らかにして、その内部運動に関する情報を引き出すことを目指した。

【実験】 昨年度 (平成16年度) 構築された超音速ノズルジェット FTMW 分光器を用いて測定は行われた。試料溜めで約 80°C に加熱された NTBF (市販) を押し圧 3.0 atm の Ar-He 混合気体で噴射させた。分子構造シミュレーションソフト WinMopac-trial から得られた分子定数を用いて計算した遷移周波数を手がかりに、10 - 26 GHz の周波数範囲で、E-型の a-type R-branch 遷移、Z-型の a-type 並びに b-type R-branch 遷移の測定を行った。遷移の強弱に応じて積算回数は 100 回 - 4,000 回の間で使い分けた。

【スペクトル解析】 10 - 26 GHz の範囲で、E-型では $2 \leq J'' \leq 7$, $K_a=0-0, 1-1, 2-2, 3-3$, a-type R-branch 遷移を、Z-型では $2 \leq J'' \leq 5$, $K_a=0-0, 1-1, 2-2, 3-3$ の a-type R-branch 遷移および $2 \leq J'' \leq 6$, $K_a=0-1, 1-0, 2-1, 3-2$ の b-type R-branch 遷移を測定した。図 1 にその一例を示す。それぞれの回転遷移において $\Delta F = \Delta J$ に対応する 3 本の核四極子相互作用分裂が分離して観測された。観測されたスペクトル線の大部分は、通常非対称こま分子に対する回転ハミルトニアンに核四極子相互作用項を加えたハミルトニアンによってその振る舞い説明することができた。それに対して、E-型の一部の回転遷移においては、分子内運動によると考えられる分裂が観測された (図 2)。分裂した 2 本のスペクトル線の強度比と核スピン重率との比較から、観測された分裂は tertial butyl の内部回転によるものであると推定した。(1 個の)メチル基内部回転が起きる場合の核スピン重率は 1 : 1 であるのに対し、tertial butyl 基が内部回転する場合のそれは 176 : 336 ($\approx 1 : 2$) である。E-型において tertial butyl 基の内部回転が生起しているとする根拠である。

E-型において、内部回転に依る(と考える)この分裂を取り込んだ解析を high barrier limit case の場合として行うため、次のハミルトニアンを用いた。

$$H = h_v + AJ_z^2 + BJ_x^2 + CJ_y^2 + iqJ_z + H_{nuclear\ quadrapole} + high\ order\ terms$$

ここに、 h_v 及び係数 A, B, C, q は内部回転変数の関数 (オペレータ) であり、 iqJ_z 項は内部回転 - 全体回転の間のコリオリ相互作用を表す。群論的取り扱いにより、

$$\langle A\ state | X | A\ state \rangle = \langle 1 | X | 1 \rangle + 2\langle 1 | X | 2 \rangle,$$

$$\langle E\ state | X | E\ state \rangle = \langle 1 | X | 1 \rangle - \langle 1 | X | 2 \rangle, \quad (X = A, B, C),$$

$$\text{および } \langle A\ state | q | A\ state \rangle = 0, \quad \langle E\ state | iq | E\ state \rangle = \sqrt{3} \langle 1 | q | 2 \rangle$$

が示される。上式中 |1>, |2> は内部回転を high barrier limit において取り扱うときに現れる vibrational framework function である。

得られた分子定数のうち E-型を表 1、Z-型を表 2 に示す。

表 1 N-tert-butylformamide(E-型)の分子定数 (MHz)

$\langle 1 A 1 \rangle$	4340.54(40)	$\langle 1 C 2 \rangle$	- 0.00133(69)
$\langle 1 B 1 \rangle$	1579.84726(93)	$\langle 1 \Delta_J 2 \rangle$	0.00000176(70)
$\langle 1 C 1 \rangle$	1558.73664(87)	$\langle 1 \Delta_{JK} 2 \rangle$	0.000989(62)
$\langle 1 \Delta_J 1 \rangle$	0.00009545(89)	$\langle 1 \delta_K 2 \rangle$	0.00073(36)
$\langle 1 \Delta_{JK} 1 \rangle$	0.002192(17)	$\langle 1 \Delta_{JKK} 2 \rangle$	0.000181(13)
$\langle 1 \delta_K 1 \rangle$	- 0.00390(45)	$\langle 1 q 2 \rangle$	0.0293(12)
$\langle 1 A 2 \rangle$	0.57(34)	χ_{aa}	2.1370(62)
$\langle 1 B 2 \rangle$	0.253(77)	$\chi_{bb} - \chi_{cc}$	5.743(39)

表 2 N-tert-butylformamide(Z-型)の分子定数 (MHz)

A	4079.10589(19)	Δ_K	- 0.000880(20)
B	1927.54572(27)	δ_J	0.00001432(87)
C	1843.30028(26)	δ_K	- 0.00091(11)
Δ_J	0.0002517(14)	χ_{aa}	1.8018(15)
Δ_{JK}	0.0013300(83)	$\chi_{bb} - \chi_{cc}$	5.7604(22)

図 1 N-tert-Butylformamide(Z-型)の FTMW スペクトル

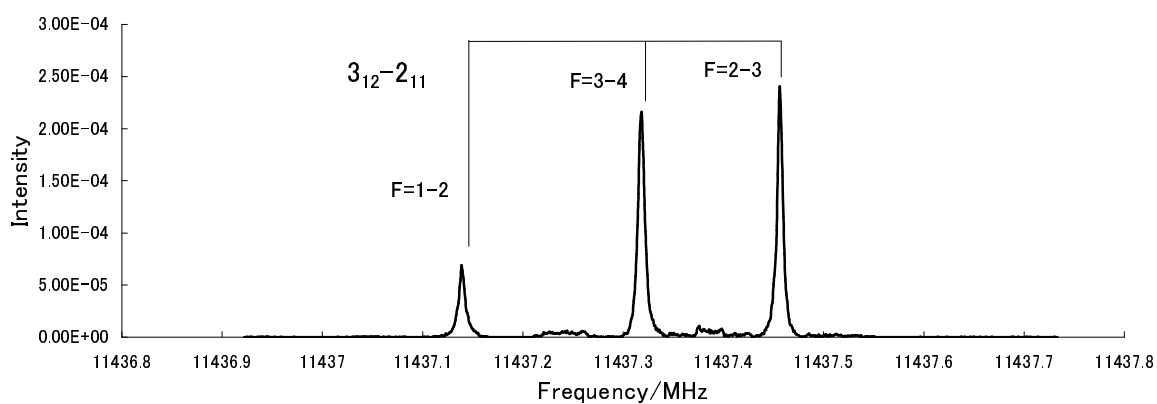


図 2 N-tert-Butylformamide(E-型)の FTMW スペクトル

