

N₂-DME 錯体分子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) と原子からなる錯体の動的構造の研究を、2原子分子-DME 錯体に拡張してきた。CO-DME では、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、力の定数は CO₂-DME の 1/8 程度であることを示した。^{1,2)} 今回、N₂-DME を取り上げ、分子構造や分子内運動について知見を得ることを目的とし、フーリエ変換マイクロ波分光によって研究した。³⁾

【実験】市販の DME と N₂ を、アルゴンガスでそれぞれ 0.4% と 1.6% に希釈、混合し、背圧 2~4 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。N₂ の同位体には市販されている ¹⁵N₂ および ¹⁵N N を用いた。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】4 ~ 25GHz の周波数領域を 30 回積算しながら掃引した。観測された吸収線から、DME の単量体と二量体、それらの同位体および Ar-DME の吸収線を除き、残りを N₂-DME の *a* 型 *R*-branch, $J = 1 \leftarrow 0$ から $J = 5 \leftarrow 4$ 遷移に帰属した。各遷移は $K = 0$ と 2 個の $K = 1$ の成分から成り立っていることを確かめたが、2 以上の K 成分は帰属できなかつた。似た超微細構造 (hfs) 分裂を示す対 (低周波数成分を *l*、高周波数成分を *h* と表す) を 2 組検出した。高い周波数に現われる対は、低い周波数のものより複雑な hfs パターンを示した。前者をオルト N₂ を含む錯体に、後者をパラ N₂ を含む錯体に帰属し、観測された hfs を説明することができた。同様に ¹⁵N₂ のスペクトルを観測し、hfs を除いてノーマル種と似たスペクトルパターンを示すことを確認、帰属した。¹⁵NN 錯体ではオルト N₂ に対応するスペクトルしか観測されなかつた。このことは、オルト N₂ は内部回転基底状態 $j = 0$ に、パラ N₂ は第 1 励起状態 $j = 1$ に存在すること、一方 ¹⁵NN 錯体では窒素の交換対称性がなく錯体がすべて内部回転基底状態に存在するためと考えられる。

測定されている 4 種類の回転スペクトルを独立なものとして、非対称コマ分子の回転に対するプログラムを用いて解析した。得られた回転定数と遠心力歪定数、核四極子結合定数 χ 、および慣性欠損 Δ の値を表 1 に示す。回転定数 A 、 Δ および χ の値がオルト N₂ とパラ N₂ 状態で大きく異なる。 Δ は N₂ 分子が DME 分子面内でないことを示している。また、慣性モーメントの同位体効果から、2 個の窒素原子の *a* 座標が窒素分子の重心位置に近いことが分かる。一方、核四極子結合定数 χ から結合定数 χ_{zz} (= -5.370 MHz) と結合テンソルの分子対称性を仮定して、N₂ の分子軸と錯体の慣性主軸 *a*, *b*, *c* のなす角は、オルト N₂ では 73°, 39°, 56°, パラ N₂ では 72°, 65°, 32° を得た。窒素分子はこれらの方向を中心に大きな振幅の内部回転をしていると考えられる。

4 種類の回転スペクトルは、2 種類の 2 極小ポテンシャル内部運動によって生成する 4 個の内部状態に帰属されると考えている。内部運動の一つは DME に対する N₂

分子の内部回転的な運動であり、これによってオルト、パラの分裂が説明される。他の一つは、稀ガス-DME 錯体に見られたように、DME 分子面の上下にある等価なポテンシャル極小点の間の反転運動と考えられ、高周波成分 h と低周波成分 l への分裂の原因となっている。前者に対しては 2 回回転ポテンシャル V_2 を 13 cm^{-1} 程度と仮定すると、オルト、パラの回転定数の差を定性的に説明することができる。内部回転と反転を同時に取り入れた解析を行っているが、*a*-type *R*-branch の遷移のみからは、2 個の 2 極小ポテンシャルを同時に決めることはできなかった。現在 *c*-type の遷移の検出を試みている。未帰属の *a*-type *R*-branch, $K = 2$ の遷移と併せて、内部運動についてより詳細な知見をえる予定である。

上記 2 種類の内部運動によるスペクトル線の分裂以外にも、いくつかの遷移では 10 kHz 程度の分裂が観測された。このような分裂は $^{15}\text{N}_2$ を含む錯体にも見られた。その一例を図 1 に示す(約 60 kHz のドップラー分裂が測定されている)。Ne-DME に対して見出されたものと同様、DME の 2 個のメチル基の内部回転によるものと考えられる。

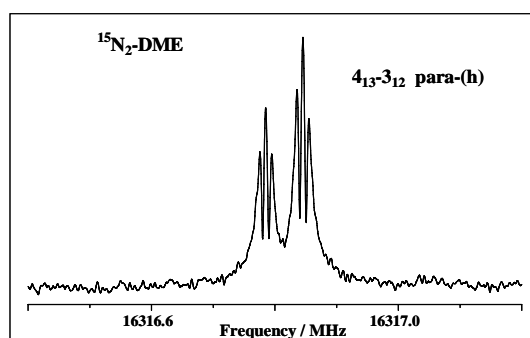


図 1 $^{15}\text{N}_2$ -DME $4_{13}3_{12}$ para-(h)

表 1 オルト N_2 -DME とパラ N_2 -DME の分子定数

	para(l)	para(h)	ortho(l)	ortho(h)
A / MHz	6476.4 (84)	6364 (8)	9629 (13)	8978 (15)
B	2215.694 (83)	2221.238(84)	2200.501 (33)	2208.879 (74)
C	1825.737 (72)	1831.345 (73)	1856.869 (31)	1854.568 (61)
A_J	-0.0072 (13)	-0.0119 (13)	0.04193 (45)	0.02809 (96)
A_{JK}	-0.991 (59)	-0.852 (59)	-0.631 (24)	-1.511 (46)
δ_J	0.00483 (82)	0.00694 (83)	0.00702 (30)	0.01812 (68)
χ_{aa}	1.902 (23)	1.880 (30)	2.018 (16)	2.051 (20)
χ_{bb}	1.208 (15)	1.194 (20)	-2.129 (19)	-2.154 (21)
χ_{cc}	-3.110 (38)	-3.074 (49)	0.111 (10)	0.103 (10)
σ	0.925	0.890	0.026	0.144
$\Delta / \text{u}\text{\AA}^2$	-29.31 (10)	-30.97 (10)	-9.98 (7)	-12.58 (10)

【文献】¹⁾森田康理, 川嶋良章, 豊谷仁男, 廣田榮治、第 5 回分子分光研究会(東京)(2005)

²⁾川嶋良章, 森田康理, 豊谷仁男, 廣田榮治、分子構造総合討論会(東京)1C05(2005)

³⁾川嶋良章, 豊谷仁男, 森田康理, 廣田榮治、第 6 回分子分光研究会(福岡)(2006)