

# N<sub>2</sub>-DME 錯体分子のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

## Fourier transform microwave spectra of N<sub>2</sub>-DME

○川嶋良章<sup>1</sup>, 畳谷仁男<sup>1</sup>, 森田康理<sup>1</sup>, 廣田榮治<sup>2</sup>  
神奈川工大<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>

○Yoshiyuki Kawashima<sup>1</sup>, Yoshio Tatamitani<sup>1</sup>, Yasutoshi Morita<sup>1</sup>, and Eizi Hirota<sup>2</sup>  
Kanagawa Institute of Technology<sup>1</sup>  
and The Graduate University for Advanced Studies<sup>2</sup>

In order to understand the dynamical behaviors of complexes consisting of dimethyl ether (DME) and an atom or a simple molecule, we have investigated N<sub>2</sub>-DME, <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-DME, and <sup>15</sup>NN-DME by using a Fourier transform microwave spectrometer in the frequency region from 6 to 21 GHz. The rotational spectra observed for N<sub>2</sub>-DME and <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-DME were assigned to complexes consisting of DME attached to either *ortho*-N<sub>2</sub> or *para*-N<sub>2</sub>, whereas the spectrum for <sup>15</sup>NN-DME corresponded closely to that of *ortho*-N<sub>2</sub> type. The observed  $I_{cc} - I_{aa} - I_{bb}$  suggested the complex to be non-planar. The force constant calculated for N<sub>2</sub>-DME was close to the value of Ne-DME.

【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 CO<sub>2</sub>-DME の 1/8 程度であることを示した。<sup>1,2)</sup> 今回、N<sub>2</sub>-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。

【実験】市販の DME と N<sub>2</sub> 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 2~3 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。N<sub>2</sub> の同位体には市販されている <sup>15</sup>N<sub>2</sub> および <sup>15</sup>N 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】6 ~ 21GHz 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 N<sub>2</sub>-DME の *a* 型 *R*-branch,  $J = 2 \leftarrow 1$  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った。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 N<sub>2</sub> を含む錯体に、後者をパラ N<sub>2</sub> 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 <sup>15</sup>N<sub>2</sub> 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。<sup>15</sup>NN 錯体ではオルト N<sub>2</sub> に対応するスペクトルしか観測されなかった。このことは、オルト N<sub>2</sub> は内部回転基底状態  $j = 0$  に、パラ N<sub>2</sub> は第 1 励起状態  $j = 1$  に存在すること、一方 <sup>15</sup>NN 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。

測定された遷移周波数を、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、および核四極子結合定数を表 1 に示す。回転定数  $B$  と  $C$  はオルト  $N_2$  とパラ  $N_2$  で大差ないが、回転定数  $A$ 、 $\Delta = I_{cc} - I_{aa} - I_{bb}$  および核四極子結合定数  $\chi$  はオルト  $N_2$  とパラ  $N_2$  では大きく異なっている。パラ  $N_2$  では、回転定数  $A$  の値が極めて小さく、遠心力歪定数が大きな負の値を取っているなど異常があり、フィッティングも良くない。 $\Delta$  は  $N_2$  分子が DME 分子面内でないことを示している。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、核四極子結合定数から、 $N_2$  の分子軸と錯体の慣性主軸  $a, b, c$  のなす角は、オルト  $N_2$  では  $73^\circ, 39^\circ, 56^\circ$ 、パラ  $N_2$  では  $72^\circ, 65^\circ, 32^\circ$  であり、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。

すでに述べたように、オルト  $N_2$  とパラ  $N_2$  とともに、よく似た分子定数（表 1）をもつ 2 のサブグループ（l と h）に分裂している。この事実は、窒素分子が内部回転に加えて、2 個の等価な安定配置をもつ内部運動をしていることを示している。DME の対称性を考慮すると、この等価な配置が、(1) DME 分子面（COC 面）の“表”側と“裏”側とにある場合、(2) DME 分子面に垂直で、角 COC を 2 等分する面に対して“表裏”にある場合の二通りの可能性が考えられる。希ガス-DME 錯体では、(1) による“反転”トンネル分裂が観測されたが、希ガスの質量が大きい場合（Ar, Kr, Xe）ではその分裂は数 MHz 程度かそれ以下であった。 $N_2$ -DME の場合も(1) の分裂の可能性が大きいと思われる。分子軌道計算から推定される分子間ポテンシャルは非常に浅く、 $N_2$ -DME 錯体は極めて変形しやすいと考えられる。パラ  $N_2$  とオルト  $N_2$  を含む分子錯体の分子構造が大きく異なる今回のような例はほとんど知られていない。

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)   |
| $\delta_J$                 | 0.00483 (82)  | 0.00694 (83)  | 0.00702 (30)  | 0.01812 (68)  |
| $\chi_{aa}$                | 1.902 (23)    | 1.880 (30)    | 2.018 (16)    | 2.051 (20)    |
| $\chi_{bb}$                | 1.208 (15)    | 1.194 (20)    | -2.129 (19)   | -2.154 (21)   |
| $\chi_{cc}$                | -3.110 (38)   | -3.074 (49)   | 0.111 (10)    | 0.103 (10)    |
| $\sigma$                   | 0.925         | 0.890         | 0.026         | 0.144         |
| $\Delta$ / uÅ <sup>2</sup> | -29.31 (10)   | -30.97 (10)   | -9.98 (7)     | -12.58 (10)   |

【文献】<sup>1)</sup>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)

<sup>2)</sup>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)