

分子錯体 CO₂-DMS の FTMW 分光

(神奈川工大^a, 総研大^b) ○川嶋良章^a・岩野栄^a・廣田榮治^b

FTMW spectroscopy of the CO₂-DMS complex
(Kanagawa Inst. Tech.^a, Grad. Univ. Advanced Studies^b)
Yoshiyuki Kawashima^a, Sakae Iwano^a, Eizi Hirota^b

The ground-state rotational spectra of the C¹⁸O₂-DMS and C¹⁸OO-DMS complexes were observed by Fourier transform microwave spectroscopy. Two sets of the spectra observed for the C¹⁸O₂-DMS were quite similar in pattern to those of the normal species, whereas the C¹⁸OO-DMS species showed spectra much different in structure from those of the normal and C¹⁸O₂-DMS species.

【序】二酸化炭素・ディメチルスルフィド CO₂-DMS 錯体は Fig.1 に示した安定構造をもつ。2 個の内部回転角 θ と τ の関数として計算したポテンシャルエネルギー面 PES を Fig.2 に示す。CO₂ が、DMS の CSC 垂直二等分面内付近にあるときに最安定であるが、小さな障壁 (高さ 1.25 cm⁻¹) を中央にもつ 2 極小ポテンシャルになっている。ノーマル種のスペクトルには 2 組 (Set 1, Set 2) 検出されており、Set 1 では *a* 型遷移 43 本、*c* 型遷移 67 本および *b* 型禁制遷移 (DMS の 2 個のメチル基内部回転分裂と *K* 型二重項が同程度の場合に観測される) 14 本を帰属した。Set 2 では *a* 型遷移 21 本、*c* 型遷移 11 本 ($K_a = 1, 0$) を観測、帰属した。測定周波数を非対称コマ回転ハミルトニアンで最小 2 乗解析した結果を Table 1 に示す。えられた遠心力歪定数から分かるように収斂は不完全であり、標準偏差も大きい。回転定数 *A* は set 1 と set 2 で大きく異なり、遠心力歪定数は符号が逆になっている。このように異常な分子定数は、内部回転・回転間のコリオリ相互作用と回転定数の内部回転角 τ 依存性によって説明した。¹⁻³⁾ 今回錯体の分子構造、内部運動について、さらに詳細な知見をえるため、¹⁸O 同位体種を取り上げ、回転スペクトルを測定・帰属したので報告する。

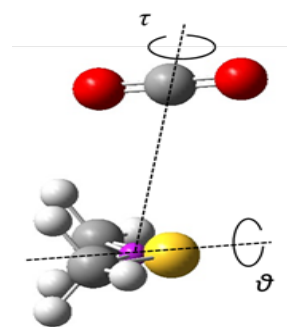


Fig.1 Molecular structure of the CO₂-DMS

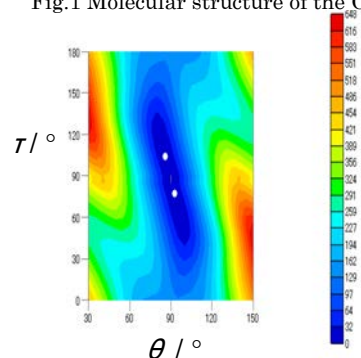


Fig.2 PES of the CO₂-DMS

【実験】酸素同位体：¹⁸O₂100%と¹⁶O₂,¹⁸O₂の等量混合中で炭をそれぞれ燃やしC¹⁸O₂とC¹⁸O₂, C¹⁸OO混合体を合成した。市販のDMSと合成した同位体CO₂をアルゴンでそれぞれ0.5%と1.5%に希釈、混合し分光測定に使用した。背圧を3~5気圧とし5~25GHzの周波数領域を0.25MHz毎に20回積算、掃引した。精密測定には信号を100~1000回積算した。

【計算】CO₂-DMS錯体の分子定数を、Gaussian09を用いMP2/6-311++G(d,p)レベルで計算した。

【結果】混合同位体試料はC¹⁸OOを50%、CO₂とC¹⁸O₂を25%ずつ含む。領域5~25GHzで測定した吸収線からDMS単量体(ノーマル種および同位体種)、Ar-DMS、CO₂-DMSのスペクトルを除きC¹⁸OO-DMS、C¹⁸O₂-DMSのスペクトルを明確に同定した。ノーマル種と同様、*a*型*R*枝遷移を*J* = 3←2から8←7まで測定した。C¹⁸OO-DMSとC¹⁸O₂-DMS錯体に予想される周波数近辺に、それぞれ5種類と2種類のシリーズを見出したが、それらの帰属は簡単ではなかった。

次に $C^{18}O_2$ 100% の試料を用いて、 $C^{18}O_2$ -DMS に対し set 1 : $K_a = 0, \pm 1, \pm 2$ の a 型 R 枝遷移 68 本を観測、帰属し、和の法則を用いて c 型 R 枝遷移 23 本、 Q 枝遷移 12 本を帰属した。次いで set 2 に対し $K_a = 0, 1$ と思われる a 型 R 枝遷移を見出した。これらの結果に加え、 $C^{18}OO$ -DMS について 5 個の a 型 R 枝遷移を検出し c 型遷移と組み合わせて、3 組の回転スペクトルを帰属した； $K_a = (0, 1)$ の組、 $K_a = (-1, -2)$ の組、和の法則による確認はできていないが、 $K_a = 0$ と思われる組である。 $C^{18}O_2$ -DMS の set 1 と $C^{18}OO$ -DMS の c 型遷移が帰属された 2 組の遷移周波数を、非対称コマの回転ハミルトニアン (S -reduction) により最小二乗法解析した。結果を Table 1 に示す。

【考察】 Fig.2 に示したように、 CO_2 内部回転に対するポテンシャル障壁 $V_{max}(\tau)$ は約 140 cm^{-1} 、DMS に対する $V_{max}(\theta)$ は 220 cm^{-1} である。 $^{16}O, ^{18}O$ の核スピンのゼロであるので、ノーマル種と $C^{18}O_2$ -DMS のもっとも低い τ 内部回転状態は $|s1(\tau)\rangle$ と $|a2(\tau)\rangle$ である。そのエネルギー差は約 8 cm^{-1} である。なお DMS の θ 内部回転の影響はほとんど観測されないが、メチル基内部回転は回転遷移を 0.1 MHz 程度分裂させる。したがって $C^{18}O_2$ -DMS の set 1, set 2 は、ノーマル種の場合と同様、 $|s1(\tau)\rangle$ と $|a2(\tau)\rangle$ に帰属され、観測された異常な分子定数はコリオリ相互作用と回転定数の τ 依存性に帰着される。 τ 内部回転の波動関数は次のようであり、

$$\begin{aligned} |s1(\tau)\rangle &= \sum_k C_k^{(1)} \cos(2k\tau) \\ |a1(\tau)\rangle &= \sum_k S_k^{(1)} \sin(2k\tau + 1) \\ |s2(\tau)\rangle &= \sum_k C_k^{(2)} \cos(2k\tau + 1) \\ |a2(\tau)\rangle &= \sum_k S_k^{(2)} \sin(2k\tau) \end{aligned}$$

ノーマル種と $C^{18}O_2$ -DMS では、酸素の核スピン統計から、 $|a1(\tau)\rangle, |s2(\tau)\rangle$ は存在しないが、これに対して $C^{18}OO$ -DMS の場合は CO_2 の 2 個の酸素が不等価であるので、上記 4 種類の内部回転状態が存在する。最低 2 状態： $|s1(\tau)\rangle, |a1(\tau)\rangle$ はほぼ完全に縮退しており、これらの間にはコリオリ相互作用はないが、回転定数の τ 依存性は極めて大きな影響を与えることが予想される。 $\tau = 0$ から $\tau = \pi$ への CO_2 内部回転には $\tau > 0, \tau < 0$ の等価な 2 個のパスがあり、これらの同位相、逆位相の組み合わせがそれぞれ $|s1(\tau)\rangle$ と $|a1(\tau)\rangle$ に帰属され、回転準位： $K_a K_c = [(ee), (oo)]$ と $[(eo), (oe)]$ のグループと組み合わせられる。目下統一的、定量的解析を目指して研究を進めている。

Table 1 Molecular constants of CO_2 -DMS, $C^{18}O_2$ -DMS, and $C^{18}OO$ -DMS

	CO_2 -DMS(set1)	CO_2 -DMS(set2)	$C^{18}O_2$ -DMS(set1)	$C^{18}OO$ -DMS($K_a = 0, 1$)	$C^{18}OO$ -DMS($K_a = -1, -2$)
A / MHz	4264.3 (12)	3201.74 (90)	4091.31 (55)	3927.508 (23)	3906.42 (22)
B / MHz	1382.47 (10)	1408.89 (12)	1308.736 (44)	1341.61 (38)	1353.496 (61)
C / MHz	1347.057 (95)	1338.749 (86)	1293.678 (43)	1303.30 (38)	1293.50 (38)
D_J / MHz	0.04928 (84)	-0.07251 (88)	0.053332 (33)	0.04441 (63)	0.0533 (12)
D_{JK} / MHz	1.707 (17)	-5.116 (84)	1.885 (19)	3.29 (19)	-2.881 (45)
D_K / MHz	16.83 (33)	---	16.86 (11)	---	---
d_1 / MHz	-0.00632 (51)	---	-0.00578 (28)	-0.01278 (46)	0.0099 (16)
d_2 / MHz	0.03566 (14)	0.0400 (30)	---	---	---
σ / MHz	2.51	1.02	0.83	0.028	0.161
$N_{(a\text{-type})} / -$	43	21	33	14	13
$N_{(c\text{-type})} / -$	67	11	35	14	9
$N_{(b\text{-type})} / -$	14	0	0	0	0

- 【文献】¹⁾ 森谷貴幸、川嶋良章、廣田榮治 第 5 回分子科学討論会 札幌 1 A08 (2011)
²⁾ 川嶋良章、廣田榮治、森谷貴幸 第 6 回分子科学討論会 本郷 1 A11 (2012)
³⁾ 廣田榮治、川嶋良章 第 6 回分子科学討論会 本郷 1 A12 (2012)