

分子錯体 N_2 -ES と N_2 -DMS の FTMW 分光

(神奈川工大^a, 総研大^b) ○岩野栄^a・川嶋良章^a・廣田榮治^b

FTMW spectroscopy on the N_2 -ES and N_2 -DMS complexes
(Kanagawa Inst. Tech.^a, Grad. Univ. Advanced Studies^b)
Sakae Iwano^a, Yoshiyuki Kawashima^a, Eizi Hirota^b

The ground-state rotational spectra of the nitrogen molecule-ethylene sulfide (N_2 -ES) and nitrogen molecule-dimethyl sulfide (N_2 -DMS) complexes were investigated by Fourier transform microwave spectroscopy. The rotational spectra were observed for the normal, $^{15}N_2$, and ^{15}NN species of both the complexes; the b -type transitions of the N_2 -ES and the c -type transitions of the N_2 -DMS were assigned. We concluded that the N_2 moiety was located in the plane perpendicular to the C-S-C plane and bisecting the CSC angle of the ES or DMS. The distances R_{cm} between the centers of mass of the constituents were determined to be 3.817 and 3.803 Å for N_2 -ES and N_2 -DMS, respectively. The potential barrier V_3 obtained for the ortho and para states of the $^{15}N_2$ -DMS was 741 (10) cm^{-1} .

【序】近接距離における分子間力の詳細を明らかにするため、対称性の高い分子：エチレンオキシド(EO)、エチレンスルヒド(ES)、ジメチルエーテル(DME)、ジメチルスルヒド(DMS)を選び、これらと希ガス、CO、 N_2 、 CO_2 との2分子錯体をフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法により系統的に研究してきた。¹⁾ N_2 分子を含む錯体では、これまでに N_2 -EO²⁾と N_2 -DME についての結果を報告した。今回、 N_2 -ES および N_2 -DMS 錯体を取り上げ、回転スペクトルを測定・帰属したので報告する。

【実験】市販のESあるいはDMS 0.5%を1.5%の N_2 と混合し、アルゴンで希釈した。背圧を3~5気圧として、5~25GHzの周波数領域を0.25MHz毎に20回積算して、掃引した。精密測定は積算回数100~1000で行った。 $^{15}N_2$ 種および ^{15}NN 種は ^{15}N と ^{14}N の比が50%のチッ素分子の試料を用いてスペクトル測定を行った。

【計算】 N_2 -ESと N_2 -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。最適化構造では、図1(a)と(b)に示したように、 N_2 -ESと N_2 -DMS錯体ともに、 N_2 分子はESやDMSの重原子平面CSCに対して垂直に配位している。 N_2 分子を含む対称面は N_2 -ESでは a - b 面、 N_2 -DMSでは a - c 面である。

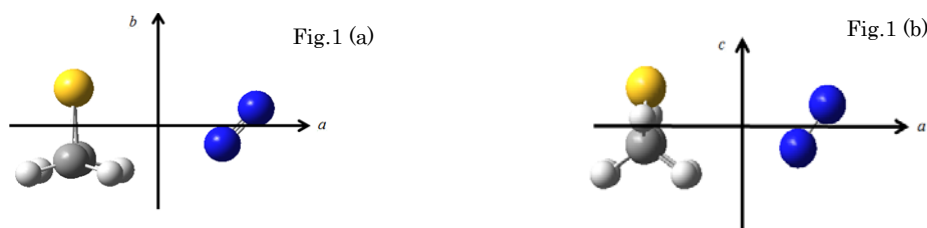


Fig.1 (a) and (b) Molecular structures of the N_2 -ES and N_2 -DMS, respectively.

【結果と考察】 **1. N_2 -ES のスペクトル** 観測された吸収線から、ESの単量体とその同位体種およびAr-ES錯体のスペクトルを取り除き、 N_2 -ESのスペクトルとした。 $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ 遷移の超微細構造(hfs)に注目し、量子化学計算から予想される周波数の近傍：9050MHzに4本、9048MHzに3本の吸収線を見出し、前者をオルト N_2 -ES錯体、後者をパラ N_2 -ESに帰属した。さらにその他の b 型遷移を検出したが、hfsが複雑なので、 $^{15}N_2$ -ES錯体を先に取り上げることとした。 $^{15}N_2$ -ES錯体でも同様に、8952MHzおよび8954MHzに $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ 遷移を測定し、

強度の強い前者をオルトに、後者をパラに帰属した。最終的に *b* 型遷移を、オルトでは 35 本、パラでは 47 本帰属した。測定された遷移周波数を非対称コマ分子のハミルトニアン (*A*-reduction) で解析した。¹⁵NN と ES 混合気体で測定された $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ 遷移を図 2(a) に示す。中央に測定された 2 本のスペクトル線は ¹⁵NN-ES の inner 型と outer 型である。明らかに ¹⁵NN-ES(inner)の方が(outer)より強度が強い。¹⁵NN-ES (inner) と(outer)でそれぞれ *b* 型遷移を 26 本、22 本測定帰属し、解析を行った。いずれの錯体においても *a* 型遷移は測定できなかった。 N_2 -EO 錯体ではオルトとパラの他に強度の異なる 2 種類のスペクトルが測定されているが、 N_2 -ES 錯体ではこのようなスペクトルは測定できなかった。得られた回転定数から分子間距離を $R_{cm} = 3.817 \text{ \AA}$ と決定した。

2. N_2 -DMS のスペクトル 観測された吸収線から、DMS とその同位体種および Ar-DMS 錯体のスペクトルを取り除き、 N_2 -DMS のスペクトルとした。 N_2 -ES 錯体の場合と同様、 $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ 遷移の hfs に注目して掃引したところ、7046 MHz に 4 本、7005 MHz に 3 本の hfs 吸収線を見出し、前者をオルト N_2 -DMS 錯体と後者をパラ N_2 -DMS と帰属した。¹⁵ N_2 -DMS 錯体でも同様に $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ 遷移を測定し、オルトでは *c* 型遷移 33 本を、パラでは 28 本帰属した。測定された遷移周波数を非対称コマ分子のハミルトニアン (*A*-reduction) で解析した。¹⁵NN と DMS の混合気体で測定された $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ 遷移のスペクトルを図 2(b) に示す。中央に測定された 2 本のスペクトル線は ¹⁵NN-DMS inner と outer によるものである。¹⁵NN-DMS (inner) と(outer)でそれぞれ *c* 型遷移を 23 本、22 本測定帰属し、解析を行った。いずれの同位体においても *a* 型遷移は測定されなかった。得られた回転定数から分子間距離 $R_{cm} = 3.803 \text{ \AA}$ をえた。

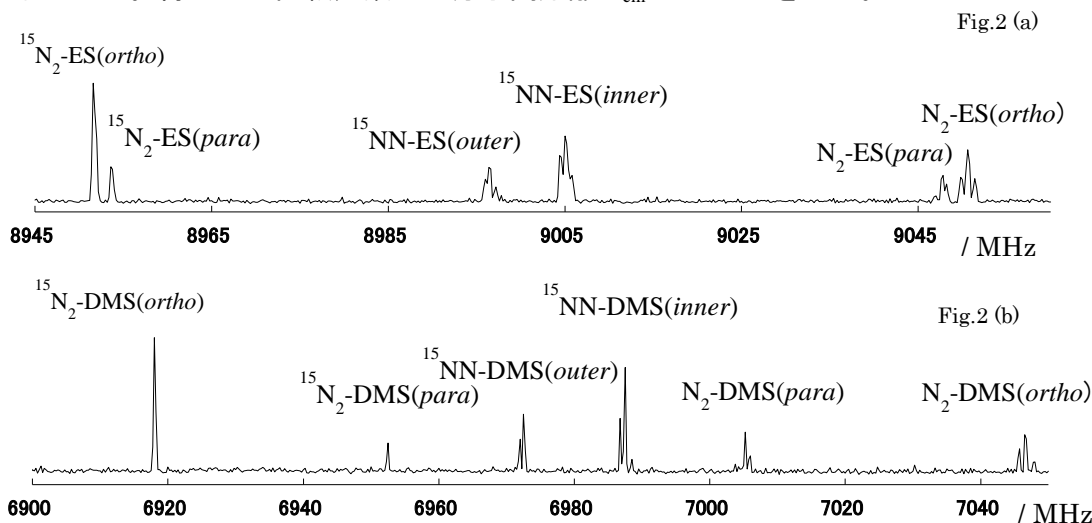


Fig.2 (a) and (b) Observed spectra of the $J = 1 \leftarrow 0$ transitions for the N_2 -ES and the N_2 -DMS, respectively.

¹⁵ N_2 -DMS の $K_a=2$ および 3 の遷移は、DMS の 2 個のメチル基内部回転によって分裂して観測された。この分裂から V_3 をオルトとパラで $741 (10) \text{ cm}^{-1}$ と求めた。メチル基内部回転障壁 V_3 は、DMS 単体の $752.57(84) \text{ cm}^{-1}$ 、類似錯体 Ar-DMS の $736.17(32) \text{ cm}^{-1}$ 、CO-DMS の $745.5(30) \text{ cm}^{-1}$ と比べてよく似た値であった。

NBO 解析の結果、類似錯体を含めて電荷移動による安定化エネルギーCT ($=\Delta E_{\sigma\sigma^*}$) と結合エネルギー E_B の間には良い相関のあることが分かった。

【文献】¹⁾ Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012).

²⁾ Y. Kawashima and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13855 (2013).