

FTMW 分光による N_2 とエチレンオキシドとの分子錯体(神奈川工大¹・総研大²) ○川嶋良章¹, 河瀬絵里子¹, 佐藤明範¹, 廣田榮治²

【序】これまでジメチルエーテル (DME) と原子および二原子分子からなる錯体の動的構造を研究してきた。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_2 -DME の 1/8 程度であることを示した。¹⁾ N_2 -DME では、オルトとパラ N_2 を含む錯体のスペクトルが個別に観測され、それぞれがさらに 2 重線に分裂して測定されている。²⁾ 今回分子構造や分子内運動について N_2 -DME と比較検討するため、フーリエ変換マイクロ波分光計を用いて N_2 -EO の回転スペクトルを測定した。

【実験】市販の EO と N_2 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 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_2 の同位体には市販されている $^{15}N_2$ および ^{15}NN 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】11 ~ 22GHz の周波数領域を 20 回積算しながら掃引した。観測された吸収線から、EO の単量体とその同位体および Ar-EO の吸収線を除き、残りを N_2 -EO、2 組の *a* 型 *R*-branch, $J = 3 \leftarrow 2$ から $J = 5 \leftarrow 4$ 遷移に帰属した。各遷移は $K = 0$ を中心に密集した成分から成り立ち、非対称性の小さいことを示している。強い *c* 型遷移 $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ を 15040 と 15140 MHz に、 $2_{11} \leftarrow 1_{01}$ 遷移を 19090 と 19180 MHz に測定した。さらに、*c* 型 *Q*-branch $K_a = 1 \leftarrow 0$ 遷移を 10050 と 10940 MHz に測定した。2 組のうち高い周波数に現われる吸収線は、低い周波数のものより複雑な hfs パターンを示したので前者をオルト N_2 を含む錯体に、後者をパラ N_2 を含む錯体に帰属した。さらにそれぞれのグループの遷移は、数 100kHz に分裂した強度の異なる 2 のサブグループ (*s* と *w*) から成り立っている。

同様に $^{15}N_2$ -EO のスペクトルを観測した。*a* 型遷移は 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し帰属した。しかし、“*c* 型 *Q*-branch 遷移”は、*J* が大きくなるにつれて明らかに計算値より高周波数側にずれる。この事実は、*c* 型選択則では説明できず、*b* 型遷移として始めて帰属できた。すなわち N_2 -EO と $^{15}N_2$ -EO では *b* 軸と *c* 軸が入れ替わっていることが分かった。

^{15}NN -EO でも、大きく分裂した 2 組の回転スペクトルが測定され、それぞれがサブグループ (*s* と *w*) に分裂している。大きい分裂は、 ^{15}N が EO に近い配置 (inner N 原子) にあるか、遠い配置 (outer N 原子) にあるかの違いによるものと考えられる。この 2 個の同位体種においても、*b*, *c* 軸の入れ替わりが起こっていることが分かった。*b* 型遷移の検出されている分子種のスペクトルは *c* 型遷移が観測されている種のものより強い。以下に述べる推定分子構造から、*b* 型遷移を示す分子種を inner N 原子、他方を outer N 原子分子錯体と推測した。2 種類の錯体に対して観測された $J = 1 \leftarrow 0$ (*b* 型と *c* 型、それぞれ 3 本の hfs に分裂) 遷移を図 1 に示す。

b, *c* の交替が起こるのは、非対称パラメータ κ の値 (-0.9995) が極めて -1 に近いとめと考えられる。このような κ 値と回転定数の実測値を再現するためには、2 つの分子の重心を結ぶベクトルと EO の COC 角の 2 等分線が約 54° (N_2 分子軸も 2 等分線にほぼ平行)、結合間距

離を約 3.6 Åにとらなければならない。

^{15}NN 錯体ではオルト N_2 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_2 は内部回転基底状態 $j = 0$ に、パラ N_2 は第 1 励起状態 $j = 1$ に存在するが、 ^{15}NN 錯体では窒素の交換対称性がないため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、オルト、パラ個別に解析した。 $\text{N}_2\text{-EO}$ と $^{15}\text{N}_2\text{-EO}$ では、測定値と計算値の一致が悪く、両者のスペクトルのずれは逆符号であった。一方、 $^{15}\text{NN-EO}$ では、このような大きなずれはなかった。 $^{15}\text{NN-EO}$ の 4 種類に対する分子定数を表 I に示す。オルトとパラの間には内部運動・回転相互作用が存在することが予想される。

すべてのスペクトルはサブグループ (s と w) に分裂する。この事実は、窒素分子が窒素原子の交換内部運動に加えて、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。EO の対称性を考慮すると、この等価な配置が、(1) EO 分子面 (COC 面) の“表”側と“裏”側とにある場合、(2) EO 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。分子軌道計算を併用して検討中である。

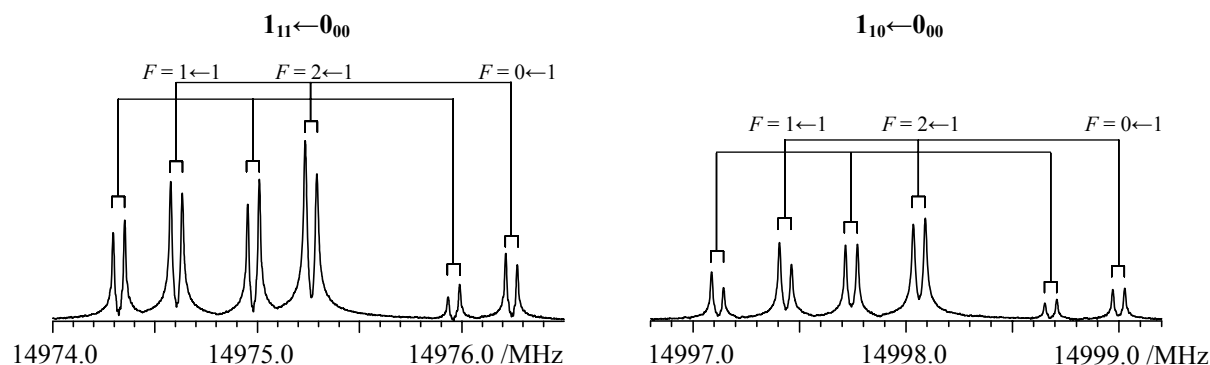


Fig. 1 Observed spectra of the $J = 1 \leftarrow 0$ transitions for $^{15}\text{NN-EO}$ complexes; hfs of the $1_{11} \leftarrow 0_{00}$ transition for the inner $\text{N}_2\text{-EO}$ (left) and hfs of the $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ transition for the outer $\text{N}_2\text{-EO}$ (right)

Table I Molecular constants of $^{15}\text{NN-EO}$ complexes

	Inner N (s)	Inner N (w)	Outer N (s)	Outer N (w)
A / MHz	12980.05 (9)	12979.681 (52)	13022.209 (23)	13021.962 (32)
B	1995.631 (23)	1995.633 (13)	1975.839 (7)	1975.849 (10)
C	1995.277 (19)	1995.278 (11)	1975.042 (10)	1975.028 (13)
A_J	0.01442 (52)	0.01481 (29)	0.01393 (20)	0.01411 (29)
A_{JK}	0.0486 (40)	0.0312 (28)	0.0322 (11)	0.0273 (19)
χ_{aa}	3.03 (39)	3.97 (24)	-0.19 (17)	-0.14 (21)
χ_{bb}	-2.00 (53)	-2.77 (32)	2.13 (18)	2.18 (23)
χ_{cc}	-1.03 (53)	-1.20 (32)	-1.94 (18)	-2.04 (23)
σ	0.182	0.101	0.080	0.098

【文献】¹⁾ Y. Kawashima, Y. Morita, Y. Tatamitani, N. Ohashi, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **127**, 194302 (2007) 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)、第 6 回分子分光研究会(福岡) (2006)、分子構造総合討論会(静岡)4B13(2006)