

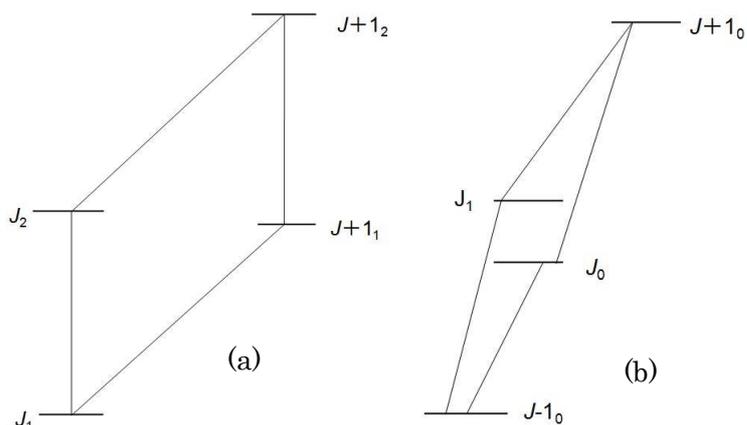
CO<sub>2</sub>とジメチルスルフィド錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(神奈川工大・総研大\*) ○森谷貴幸・川嶋良章・廣田榮治\*

【序】分子間力として強い水素結合と弱い Van der Waals 力が知られているが、その中間に位置する分子間相互作用には未解明のことが少なくない。この相互作用における酸素原子と硫黄原子の役割の差を明らかにするため、C<sub>2v</sub> 対称性分子：エチレンオキシド (EO)、エチルスルフィド (ES) あるいはジメチルエーテル (DME)、ジメチルスルフィド (DMS) の対を取り上げ、希ガス、CO、CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> との分子錯体を系統的に研究してきた。これらの錯体の大部分では、希ガス、CO、CO<sub>2</sub> がエーテルやスルフィド等の重原子平面に垂直で COC 角あるいは CSC 角を 2 等分する面内にあるときがもっとも安定であることがわかった。CO-DME と CO<sub>2</sub>-DME は例外とでもいうべき錯体で、CO や CO<sub>2</sub> は DME の重原子平面内にあるときがもっとも安定であった。まだ報告例のない CO<sub>2</sub>-DMS に注目してフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光を用いて回転スペクトルを研究したので報告する。

【実験】市販の DMS と CO<sub>2</sub> をアルゴンで、それぞれ 0.5 % と 1.5 % に希釈、混合したものを背圧 3 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に導入して分子錯体を生成した。測定は 5 ~ 24 GHz の周波数領域を 0.25 MHz おきに 20 回あるいは 50 回積算、掃引して行った。精密測定は積算 200~2000 回で行った。

【結果と考察】測定周波数領域に観測した多数の吸収線から DMS 単量体と Ar-DMS 錯体によるものを除き、残った吸収線を CO<sub>2</sub>-DMS 錯体に帰属した。和の規則を用いて図 1 のような 2 種類のループを見出すことができた。第 1 のループは図 1(a) で示したように 2 本の a 型 R 枝遷移 ( $J+1_1 \leftarrow J_1$  と  $J+1_2 \leftarrow J_2$ ) と 2 本の b 型 Q 枝遷移 ( $J_2 \leftarrow J_1$  と  $J+1_2 \leftarrow J+1_1$ ) であり、 $J=2\sim 8$  を 6 組帰属した。図 1(b) で示した第 2 のループは、 $K=0$  の a 型 R 枝遷移 ( $J_0 \leftarrow J-1_0$  と  $J+1_0 \leftarrow J_0$ ) と b 型 R 枝遷移 ( $J_1 \leftarrow J-1_0$  と  $J+1_0 \leftarrow J_1$ )

Fig. 1 Observed loops of CO<sub>2</sub>-DMS.

と思われる 4 準位で  $J=2\sim 8$  で 6 組のループを見つけることができた。これらの測定され

た遷移周波数を通常の非対称コマ分子のハミルトニアンではフィットすることができなかった。この原因として考えられるのは、CO<sub>2</sub>-DMS 錯体では分子間結合が弱く、CO<sub>2</sub> が DMS に対して低周波数の振れ運動をしているとためと考えられる。事実、CO<sub>2</sub>-DME 錯体では水素結

合によりメチル基の内部回転運動が抑えられているが、 $\text{CO}_2\text{-DMS}$  錯体では2個のメチル基による内部回転分裂が測定された (図 2)。 $\text{CO}_2\text{-DME}$  錯体内の  $\text{CO}_2$  は  $\text{DME}$  と同一平面上にある平面構造を取るが、 $\text{CO}_2\text{-DMS}$  錯体の  $\text{DMS}$  においては、 $\text{CSC}$  角を2等分する面内周辺にあると推定され、 $\text{CO}_2\text{-DME}$  錯体とは異なる構造をとると考えられる。

Gaussian09 を用いて *ab initio* MO 計算

を MP2/6-311++G(*d*, *p*) レベルで行った。Fig. 2 Observed spectrum of *b*-type *Q*-branch transition of  $\text{CO}_2\text{-DMS}$

$\text{CO}_2\text{-DMS}$  の構造パラメータを図 3 のように選ぶ。ここで X は  $\text{DMS}$  の重心である。角  $\alpha$  と 2 面角  $\tau$  を  $0^\circ \sim 180^\circ$  まで  $5^\circ$  ずつ変化させ、エネルギーの最適化を行い、安定化エネルギーを計算した。このポテンシャルエネルギー曲面を図 4 に示す。*ab initio* MO 計算では垂直構造に近い位置で  $\text{CO}_2$  は安定化するが  $\text{CSC}$  角を2等分する面内より約  $4.5^\circ$  ずれ、また角  $\alpha$  が  $81.5^\circ$  の位置で安定構造をとる計算結果となった。 $\text{CO}_2\text{-DMS}$  は分子主軸 *a* 軸の方向に  $\text{DMS}$  と  $\text{CO}_2$  が内部回転運動をすることが予想される。また、対称コマ分子に近い立体配置をとることも分子軌道計算から予想される。そ

のため、*a* 軸方向の内部回転を取り込んだハミルトニアンを導入する必要があり、検討中である。

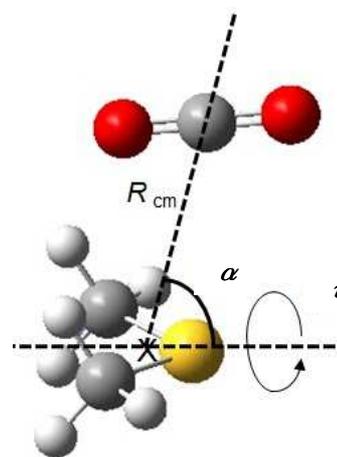
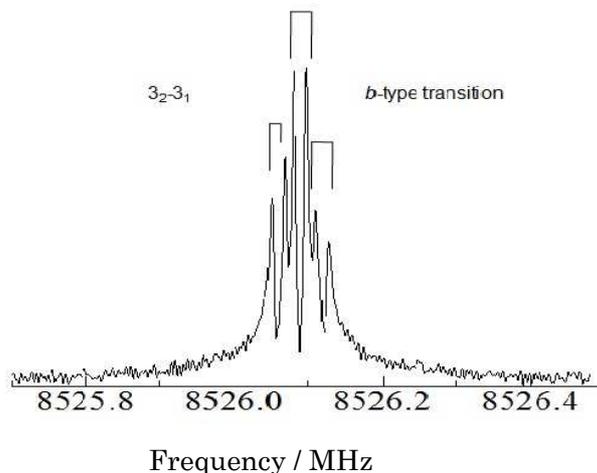


Fig. 3 Molecular structure of  $\text{CO}_2\text{-DMS}$

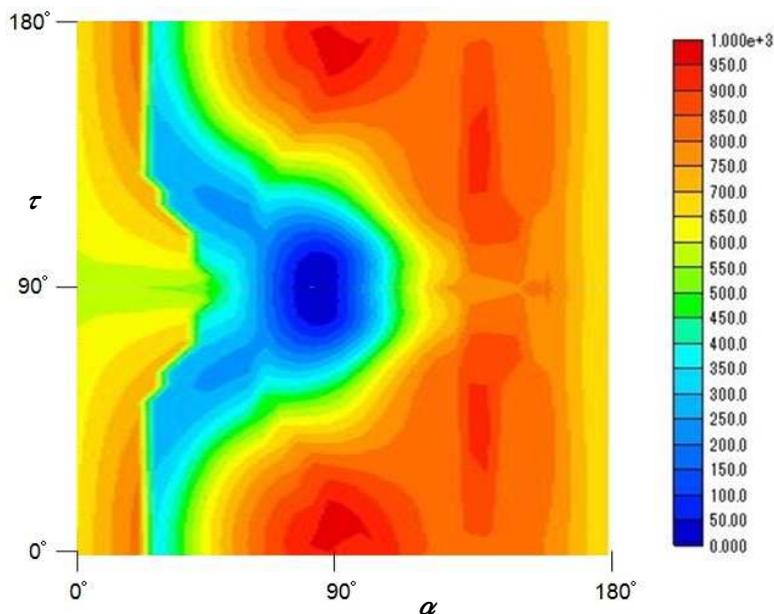


Fig. 4 Potential energy surface of  $\text{CO}_2\text{-DMS}$