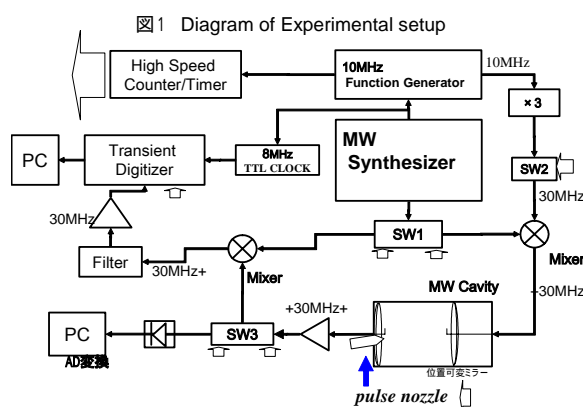


1P091 N メチルアニリンのフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(金沢大院理) 青山純平, 那須寛, 久保田祐次, 藤竹正晴, 大橋信喜美

【序】N-メチルアニリンは、分光的に興味深い3種類の大振幅内部運動を示すものとして知られている。HNCH₃のwaggingとtorsion並びにメチル基の内部回転である。本研究は、当研究室に超音速ノズルジェット-フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光器が構築・設置されたのを機に、上記分子において内部運動が純回転スペクトルの上にもどのような振る舞いを示すかを詳しく調べ、そこから内部運動に関する情報を引き出すことを目指して始められた。本研究を進める手がかりとして、以前に R. Cervellati ら(1)により行われたマイクロ波分光研究の結果を活用した。

【実験】生体関連分子のマイクロ波分光研究を押し進めるため当研究室で構築・設置された超音速ノズルジェット FTMW 分光器の概略図を図1に示す。共振器ミラー直径 20cm, 最大共振器間距離 36.8cm の小型のもので、効率的に測定が行われるように様々な工夫が施された。液体試料溜めを電磁ゲートバルブに出来る限り接近して配置し、Chamber 内で有効に超音速ジェットが得られるようにしたことはその一つである。試料溜めで約 70 K に加熱された N-メチルアニリン (市販) を押し圧 1.5atm の Ar-He 混合気体にて噴射させた。R. Cervellati ら(1)の分子定数を用いて計算された遷移周波数を手がかりに、10 - 25 GHz の周波数範囲で、a-type 並びに b-type R-branch 遷移を測定した。100 回 - 10,000 回間の積算回数が、遷移の強弱に応じて用いられた。



【スペクトル解析】 10 - 25 GHz の範囲で $K_a = 0 - 0, 1 - 1, 2 - 2, \dots, 8 - 8$ の a-type R-branch 遷移を $J'' \leq 9$ の範囲で、さらに、 $K_a = 1 - 0$ 及び $0 - 1$ の b-type R-branch 遷移を $J \leq 9$ の範囲で測定した。図2にスペクトル測定の一例を示す。それぞれの回転遷移においては、 $\Delta F = \Delta J$ に対応する3本の核四極子相互作用分裂が分離して観測された。ここに観測されたものは、3個の大振幅内部運動が存在する結果として分類される対称種の中の全対称種(A-symmetry)に属するものと考えられる。通常の非対称コマ分子に対する回転ハミルトニアンに核四極子相互作用項を加えたハミルトニアンを用いた最小二乗法解析により、観測遷移周波数を実験精度の範囲内(r.m.s. deviation = 3 kHz)に fit することが出来た(核四極子相互作用に対する行列要素は $\Delta J = 0$ 要素のみを取り込んだ)。得られた分子定数を表1に示す。

観測されたスペクトルを細部にわたって詳しく観るとき、上に記した通常の非対称コマ分子の回転遷移に対応する遷移に加えて、 $J, K_a = 6, 4 - 5, 4$ 及び $J, K_a = 7, 5 - 6, 5$ のごく近

傍 ($\Delta\nu \leq 1\text{MHz}$) に余分の吸収線が観測されていることが見出された。これら余分の吸収線に対する一つの解釈は次のようなものである。K-doubling の分裂幅が小さいとき、非常に小さな tunneling 分裂 (大振幅運動による分裂) が重なることによって K-doubling 状態間のエネルギー差がさらに狭くなり、小さなコリオリ相互作用を通して K-doubling 状態間の混合が起きて、通常は禁制である $\Delta K_a = \Delta K_c = 0$ の遷移が観測されたものである。

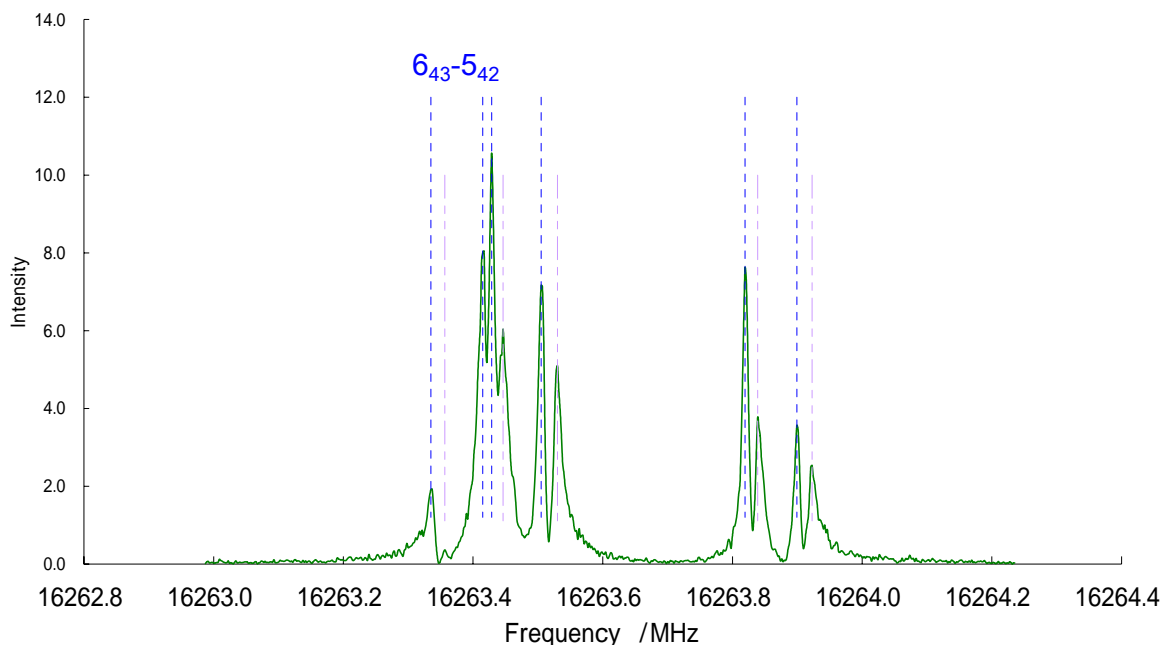
実際、tunneling 分裂幅を $(-1)^{J-K_a} 2[0.498(2) - 0.0191(1)K_a^2][\text{MHz}]$ とし、また、コリオリ相互作用項 iqJ_z に対して $\langle 1|q|2 \rangle = 0.0013(3) [\text{MHz}]$ ($|1\rangle, |2\rangle$ は tunneling を記述するための framework function を表す) とする事により実験精度内にて fit する事が出来た。非常に小さなこの tunneling 分裂は、これが $(-1)^{J-K_a}$ 因子を有することから、 HNCH_3 の wagging に起因するとするのが、群論的考察からは適当であるが、 HNCH_3 の wagging に対する tunneling 分裂幅としてこの値が妥当であるかどうか、さらに検討を要する。

表 1 N-メチルアニリンの分子定数 (MHz)

A	4970.031(1)	δ_J	0.0000179(4)
B	1521.0333(1)	δ_K	0.000331(6)
C	1175.6771(1)	χ_{aa}	2.724(3)
Δ_J	0.0000687(3)	$\chi_{bb} - \chi_{cc}$	7.14(1)

括弧内の数字は 1σ を表す。

図2 N-methylaniline のFTMWスペクトル



- (1) R. Cervellati, G. Corbelli, A. Dal Borgo, and D. G. Lister, J. Mol. Struct. **73**, 31-39 (1981).