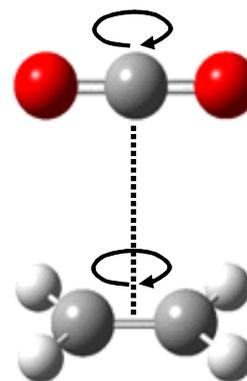


C₂H₄ - CO₂錯体の高分解能赤外スペクトル

(城西大・理) 大塚 和彰、山口 慎也、紺野 東一、尾崎 裕

(序)エチレンと二酸化炭素のvan der Waals錯体C₂H₄ - CO₂の高分解能赤外分光はBemishらによってC₂H₄の₉振動(3106 cm⁻¹)について行われ、この錯体の振動回転スペクトルが剛体回転子のHamiltonianでは再現できないことが報告されている。¹⁾ C₂H₄ - CO₂は希ガス - CO₂と似た構造であり、C₂H₄とCO₂それぞれが回転する二重回転構造をもっている(図1)。そこで彼らは二重回転子のHamiltonianを用いて、C₂H₄ - CO₂の振動回転スペクトル中のそれぞれのK_a' - K_a"のシリーズが剛体回転子を仮定した計算とは異なった波数に現れることを説明した。本研究ではC₂H₄ - CO₂の二重回転についてさらに詳しい情報を得るため、C₂H₄ - CO₂錯体のCO₂の₃振動領域の赤外ダイオードレーザースペクトルを測定した。得られたスペクトルを二重回転子のHamiltonianを用いた結果と比較した。

図1 C₂H₄ - CO₂の二重回転構造

(実験) C₂H₄ 2.0%、CO₂ 0.5%、Ne 97.5%(全圧 1 atm)を混合し、スリットノズル(12.5 × 0.2 mm²)から真空容器内に噴出させて、C₂H₄ - CO₂錯体を生成した。光源にPb塩液体窒素冷却赤外ダイオードレーザーを用い、真空容器内のノズルの下流に設置した鏡の間でレーザー光を多重反射(10往復)させ、CO₂の₃振動に対応する 2345 ~ 2350 cm⁻¹領域の赤外吸収スペクトルを約 0.3 cm⁻¹刻みで測定した。検出には液体窒素冷却InSb検出器を用いた。赤外光源と真空容器の間に存在する大気中のCO₂の影響は乾燥窒素ガスパージにより取り除いた。検出器からの出力はデジタルオシロスコープ、CMOSアナログスイッチを用いて試料スペクトルとbackgroundスペクトルに分け、各 1024 回ずつ積算し平均をとった。また試料測定の前後にCO₂(0.1 Torr)の測定を行い、これをReferenceとして波数校正を行なった。

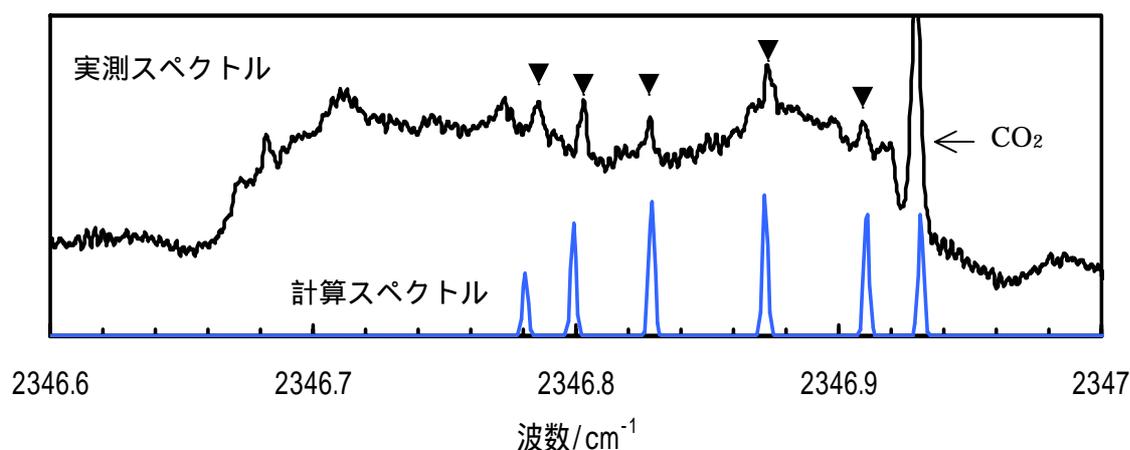


図1 測定スペクトルの一例とC₂H₄ - CO₂の計算スペクトル。△がC₂H₄ - CO₂のピークであり、計算スペクトルはK_a:1 - 0のシリーズのみ示した。△はK_a:1 - 2のシリーズである。

(結果と考察) 得られたスペクトルの一例を図1に示す。スペクトル中にはBemishらによって得られた回転定数、 $A = 7836$ MHz、 $B = 2461$ MHz、 $C = 1946$ MHz (基底状態と励起状態で同じ定数を用いた)を用いて計算したスペクトルのパターンとよく一致するスペクトルが見出され、 $C_2H_4 - CO_2$ のスペクトルと結論した。測定した $2345 \sim 2350$ cm^{-1} の波数領域に、 $K_a:1\ 0$ シリーズのQ枝(図1)、 $K_a:1\ 2$ シリーズのQ枝、 $K_a:3\ 4$ シリーズのP枝を確認することができ、合計 21 本のピークを見出すことが出来た。今回の実験条件では $(CO_2)_2$ やNe - CO_2 など他の錯体のスペクトルは見られなかった。それぞれの K_a' K_a'' のシリーズは、 C_2H_4 の ν_9 振動について測定したBemishらの結果と同様に、剛体回転子のHamiltonianから計算された波数とは大きな差異がみられた。それぞれのシリーズから求められたバンドセンター ν_0 の値を表1にまとめた。それぞれ異なった ν_0 の値を持ち、確かに剛体回転子の仮定が成り立っていないことが確認された。一方、 C_2H_4 ν_9 振動における測定結果との違いとして、今回の CO_2 ν_3 振動の測定では偶数の K_a'' と奇数の K_a' の組み合わせのシリーズしか観測されなかった。これは CO_2 中のO原子の核スピンの $I = 0$ であることによって希ガス - CO_2 錯体のスペクトル²⁾で見られるものと同様であった。 C_2H_4 ν_9 振動では偶数と奇数のすべての可能な K_a'' と K_a' の組み合わせのシリーズが観測されている。

表1 各シリーズから求めたバンドセンター

K_a'	K_a''	バンドセンター (cm^{-1})
1	0	2346.584
1	2	2346.660
3	4	2347.649

表1に見られる各シリーズのバンドセンターの差異の原因を調べるため、Bemishらの方法に従って二重回転子モデルの計算を試みた。二重回転子モデルでは $C_2H_4 - CO_2$ のA軸回りの回転エネルギーは、

$$H_{rot,A} = B_{CO_2} \hat{J}_{aCO_2}^2 + C_{C_2H_4} \hat{J}_{aC_2H_4}^2 + a \cos 2\phi \quad (1)$$

で与えられる。ここで $B_{CO_2} = 0.3902$ cm^{-1} 、 $C_{C_2H_4} = 0.8280$ cm^{-1} は CO_2 と C_2H_4 の回転定数、 \hat{J}_{aCO_2} 、 $\hat{J}_{aC_2H_4}$ は CO_2 と C_2H_4 のA軸回りの回転演算子、 $a \cos 2\phi$ は CO_2 軸と C_2H_4 のC - C軸のなす角 ϕ に対する内部回転ポテンシャルを近似したものである。Bemishらの決定した $a = -3.3$ cm^{-1} (基底状態と励起状態で同じポテンシャルが仮定されている)を用いて、 $K_a:1\ 0$ のバンドセンターの値を表1の値に合わせ計算すると $K_a:1\ 2$: 2346.372 cm^{-1} 、 $K_a:3\ 4$: 2346.499 cm^{-1} となった。 $K_a:3\ 4$ では二重回転子のモデルでも表1の $K_a:3\ 4$ と約 1 cm^{-1} の差があり、バンドセンターが一致しなかった。

このように $C_2H_4 - CO_2$ の CO_2 ν_3 振動と C_2H_4 の ν_9 振動の振動回転スペクトルに大きな違いが見られたことは、 CO_2 ν_3 振動励起状態の内部回転ポテンシャルが基底状態とかなり違っていることを示唆している。つまり、 C_2H_4 の ν_9 振動で仮定された、内部回転ポテンシャルが振動基底状態と励起状態で同じであるという仮定が、 CO_2 ν_3 振動励起では成り立っていないことになり、 C_2H_4 の ν_9 振動がC = C骨格に関係しないC - H伸縮振動であるのに対し、 CO_2 ν_3 振動がO = C = O全体の振動であるため、分子間ポテンシャルにより大きな影響を与えている可能性がある。現在このことを考慮してスペクトルを検討している。

(参考文献) 1) Bemish et al., J. Chem. Phys. 103 (1995) 7788.

2) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc., 85 (1988) 13.