

## Rg<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub> , RgRg' - CO<sub>2</sub> (Rg, Rg' = Kr, Xe) 三量体の CO<sub>2</sub> 反対称伸縮振動バンドのシフト

(城西大理) 山口 稔也, 大塚 和彰, 紺野 東一, 尾崎 裕

**序** 高分解能赤外分光法を用いると、分子の振動数、錯体を形成することによる変化を精密に測定することができる。Sperhac<sup>1)</sup>らは、Ar<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>中のCO<sub>2</sub>の振動数を調べ、CO<sub>2</sub>モノマーやAr - CO<sub>2</sub>中のCO<sub>2</sub>の振動数と比較して、Ar<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>での三体力の効果を求めた。Ar<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>では、ArがCO<sub>2</sub>へ付加するときの構造はAr - CO<sub>2</sub>と全く同じであるので(図1)、三体力を無視すると、Ar<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>錯体形成での振動数変化は、Ar - CO<sub>2</sub>での振動数変化のちょうど2倍になることが予測される。この結果、2倍からのずれが三体力の効果となり、Ar<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>は三体力を調べるのに最適な構造をもっている。我々は同様の方法が他の希ガス(Rg)錯体にも適用できると考え、これまでXe<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub><sup>4)</sup>, Kr<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>5)</sup>, Xe<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>5)</sup>について調べた結果、三体力と二体力の効果の比が、希ガスやCO<sub>2</sub>同位体の種類によらず、ほぼ一定であることがわかった。そこで今回はこのことをさらに詳しく調べるため、Kr<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>、および2種類の希ガスを含むKrXe - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>とKrXe - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>における三体力の効果を調べた。



図1 Ar<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>の構造

1個のArとCO<sub>2</sub>では2量体と同じ構造になる

**実験** 実験にはパルスジェットダイオードレーザー分光装置を用いた。NeをキャリアーガスとしてKrと<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の混合気体をスリット型パルスノズルから噴出させ、Kr<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を生成し、<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>反対称伸縮振動( $\nu_3 = 2314 \text{ cm}^{-1}$ )領域のスペクトルを測定した。KrXe - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>、KrXe - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の生成にはNeをキャリアーガスとしてXe, Kr, CO<sub>2</sub>の混合気体を用い、KrXe - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>では<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>反対称伸縮振動( $\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ )領域のスペクトルを測定した。目的の三量体のスペクトルはc-type遷移であるためバンドオリジン  $\nu_0$ の位置にQ枝の集まりによる強い吸収ピークが現れることが予想されることから、スペクトル中でこのピークを探した。

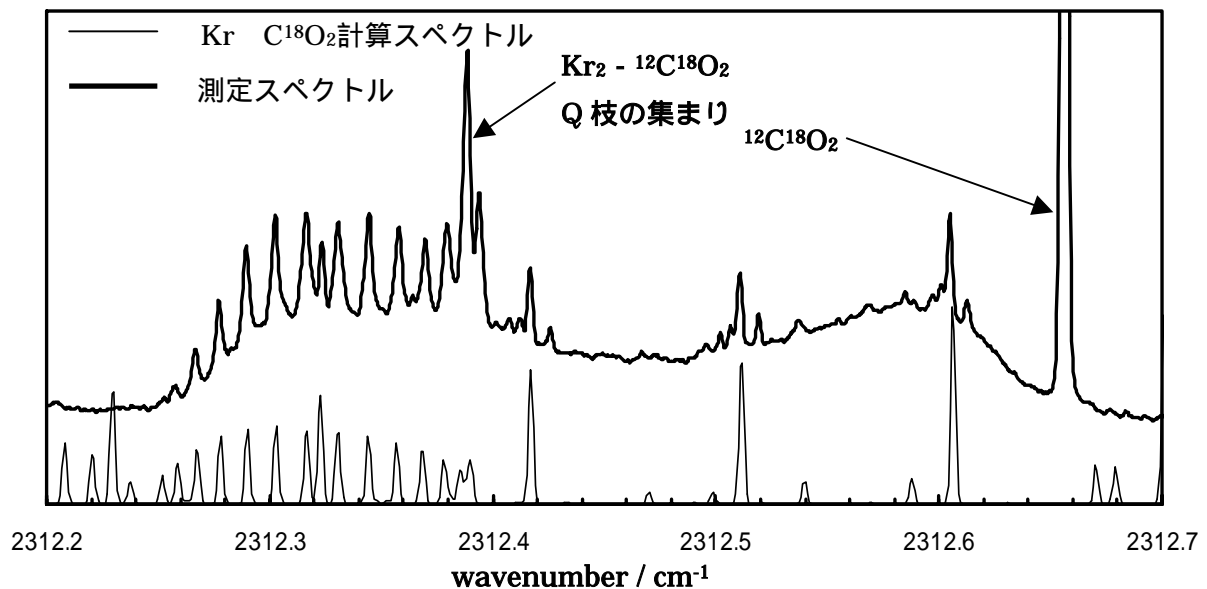


図1 測定スペクトルの一例。Kr<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の強いQ枝の集まりのピークが見られる。

**結果と考察** 図1に測定スペクトルの一例を示す．2312.38 cm<sup>-1</sup>付近にKr - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>のピークに帰属できない強いピークが現われ，試料混合比率を変えた測定から，これがKr<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>三量体のQ枝の集まりであると結論し，その波数からKr<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>三量体の  $\nu_0$ を推定した．図中の<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>モノマーのピークは横軸の波数校正に用いた．生成される可能性のある(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>，Ne - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>及びその他の三量体のピークは観測されなかった．同様にKrXe - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>，KrXe - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>三量体についても，Q枝の集まりであるピークの波数から  $\nu_0$ を推定した．CO<sub>2</sub>モノマー，Rg - CO<sub>2</sub>二量体の  $\nu_0$ はすべて知られているので，得られたKr<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>三量体の三体力と二体力の効果の比 $y$ を，

$$y = \frac{\nu_0(\text{Rg}_2 - \text{CO}_2) - 2 \times \nu_0(\text{Rg} - \text{CO}_2)}{\nu_0(\text{Rg} - \text{CO}_2)} \quad (1)$$

から求めた．KrXe - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>，KrXe - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>三量体については，二体力の効果としてKrとXeによるものの平均を用い， $y$ を，

$$y = \frac{\nu_0(\text{KrXe} - \text{CO}_2) - (\nu_0(\text{Xe} - \text{CO}_2) + \nu_0(\text{Kr} - \text{CO}_2))}{(\nu_0(\text{Xe} - \text{CO}_2) + \nu_0(\text{Kr} - \text{CO}_2)) / 2} \quad (2)$$

で求めた．

これまでの Rg<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 三量体の結果を表1に，RgRg'-CO<sub>2</sub> 三量体の結果を表2にまとめた．

表1. Rg<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>のシフト  $\nu_0$ 及び三体力と二体力の効果に対する比

	$\nu_0(\text{Rg}-\text{CO}_2) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_0(\text{Rg}_2-\text{CO}_2) / \text{cm}^{-1}$	$y$
Ar <sub>2</sub> - <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	- 0.47013 <sup>2)</sup>	- 0.89829 <sup>1)</sup>	- 0.0893 <sup>1)</sup>
Kr <sub>2</sub> - <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	- 0.88405 <sup>2)</sup>	- 1.6901 <sup>5)</sup>	- 0.0883 <sup>5)</sup>
Xe <sub>2</sub> - <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	- 1.47106 <sup>2)</sup>	- 2.8112 <sup>5)</sup>	- 0.0890 <sup>5)</sup>
Kr <sub>2</sub> - <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	- 0.86510 <sup>3)</sup>	- 1.660	- 0.082
Xe <sub>2</sub> - <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	- 1.45149 <sup>4)</sup>	- 2.776 <sup>5)</sup>	- 0.088 <sup>5)</sup>

表2. RgRg' - CO<sub>2</sub>のシフト  $\nu_0$ 及び三体力と二体力の効果に対する比

	$\nu_0(\text{Kr} - \text{CO}_2) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_0(\text{Xe} - \text{CO}_2) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_0(\text{KrXe} - \text{CO}_2) / \text{cm}^{-1}$	$y$
KrXe- <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	- 0.88405 <sup>2)</sup>	- 1.47106 <sup>2)</sup>	- 2.255	- 0.085
KrXe- <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	- 0.86510 <sup>3)</sup>	- 1.45149 <sup>4)</sup>	- 2.219	- 0.084

Rg<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>三量体ではAr，Kr，Xeと希ガス原子が変わっても比 $y = - 0.088 \sim - 0.089$  とほとんど差がないが，今回得られた同位体種であるRg<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>三量体ではKrの場合に $y = - 0.082$ とやや異なる値であった．KrXe - CO<sub>2</sub>三量体ではどちらの同位体の場合にも $y = - 0.085$ 、 $- 0.084$ と，同位体による差は小さい．Rg<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>三量体の $y$ と比べると，かなり近い値であったが，やや絶対値が小さくなることがわかった．

<文献> 1) Sperhac et al., J. Chem. Phys. **104**, 2202 (1996). 2) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc. **85**, 13(1988). 3)Konno et al., Chem. Phys. Lett. **414** (2005) 311 4) 福田ら 日本化学会第85春季年会 1G2-12(2005). 5) 山口ら 日本化学会第87春季年会 1G1-38(2007).