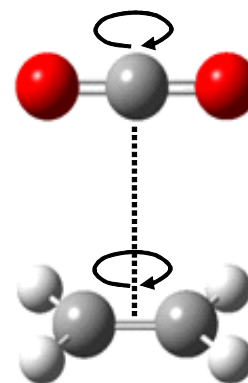


C₂H₄ - CO₂ 錯体の同位体種の赤外スペクトル

(城西大・理) 大塚 和彰、桑垣 貴之、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 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⁾ これは C₂H₄ - CO₂ が C₂H₄ と CO₂ それぞれが回転する内部回転構造 (図 1) をもっているためであり、このことを詳しく調べるため、我々は C₂H₄ - CO₂ 錯体の同位体種、C₂H₄ - C¹⁶O₂²⁾、C₂H₄ - C¹⁸O₂³⁾、C₂D₄ - C¹⁶O₂ の CO₂ の 3 振動領域 (C¹⁶O₂: 2349 cm⁻¹、C¹⁸O₂: 2314 cm⁻¹) の赤外ダイオードレーザースペクトルを測定している。本研究では、C₂H₄ - C¹⁶O₂ と C₂H₄ - C¹⁸O₂ のスペクトルを内部回転の Hamiltonian を用いて比較した結果と新たに測定した C₂D₄ - C¹⁶O₂ のスペクトルについて報告する。

図1 C₂H₄ - CO₂ の内部回転構造

【実験】 C₂D₄ - C¹⁶O₂ のスペクトルは他の同位体種と同様の方法^{2,3)} により測定した。C₂D₄ 4.0%、C¹⁸O₂ 1.0%、Ne 95.0% (全圧 1 atm) を混合し、スリットノズルから真空容器内に噴出させて C₂H₄ - CO₂ 錯

体を生成し、Pb 塩液体窒素冷却赤外ダイオードレーザーを光源とし、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、波数校正には CO₂ を用いた。

【C₂H₄ - C¹⁶O₂ と C₂H₄ - C¹⁸O₂ のスペクトルの比較】 C₂H₄ - C¹⁶O₂、C₂H₄ - C¹⁸O₂ ではそれぞれのスペクトル中の K_a' - K_a' のシリーズは、剛体回転子の Hamiltonian から得られる波数からは不規則なシフトが見られ、^{2,3)} サブバンド毎にバンドセンター ν₀ を決めると約 1 cm⁻¹ もの大きな差が見られた(表 1)。しかし同位体種間で比較すると、どちらの同位体種でも K_a:3 - 4 のサブバンドが大きくブルーシフトしていることがわかった。そこで、K_a:0 - 1 サブバンドを基準としてシフトがないものと仮定し、各サブバンドのシフト ν₀ を求めると、C₂H₄ - C¹⁸O₂ の K_a:3 - 4 の ν₀ の値は C₂H₄ - C¹⁶O₂ の値とかなり近いが、やや小さいことがわかった(表 1)。これは C₂H₄ と CO₂ の結合軸方向が A 軸であり、C₂H₄ と CO₂ の回転は A 軸の回りの回転であることから(図 1)、C₂H₄ - C¹⁸O₂ の回転定数 A = 7300 MHz が C₂H₄ - C¹⁶O₂ の回転定数 A = 7836 MHz よりやや

表1 各サブバンドの波数から得られたバンドセンター ν₀(cm⁻¹) とその K_a: 1 - 0 からの差 Δν₀(cm⁻¹)

| Subband | ν ₀ (C ₂ H ₄ - C ¹⁶ O ₂) | Δν ₀ | ν ₀ (C ₂ H ₄ - C ¹⁸ O ₂) | Δν ₀ |
|------------------------|--|-----------------|--|-----------------|
| K _a : 1 - 0 | 2346.584 | 0 | - | 0 |
| K _a : 1 - 2 | 2346.660 | 0.076 | 2312.566 | (0.071) |
| K _a : 3 - 4 | 2347.649 | 1.065 | 2313.466 | 0.971 |
| K _a : 5 - 4 | - | (0.078) | 2312.568 | 0.073 |

注) 括弧内の数値は同位体種の回転定数 A からの推定値

小さいことを反映しているものと考えた。実際、回転定数 A の比は 0.932 であり、今回得られた A の比は 0.912 と近い値であった。測定に使用したダイオードレーザーの発振波数が限られていることから、それぞれの同位体種でこれまでに観測されたサブバンドが異なっているため、 A の比は回転定数 A の比、0.932 と等しいと仮定して表 1 にまとめた。 $K_a:3 \rightarrow 4$ に比べ $K_a:1 \rightarrow 2$ と $K_a:5 \rightarrow 4$ のブルーシフトはかなり小さい。

【内部回転を含む回転エネルギー】 Bemish らの報告では内部回転ポテンシャルは基底状態と励起状態で同じであると仮定され、サブバンドの波数から相対回転のバリアの高さは 6.6 cm^{-1} と推定されている。¹⁾ 同様の計算を行ったところ、 CO_2 の ν_3 振動に対応するスペクトルではサブバンドの波数は一致しなかった。そこで内部回転を考慮して A 軸回りの回転エネルギーを計算した。振動励起状態の結果を図 2 に示す。 ^{16}O 、 ^{18}O 原子の核スピ

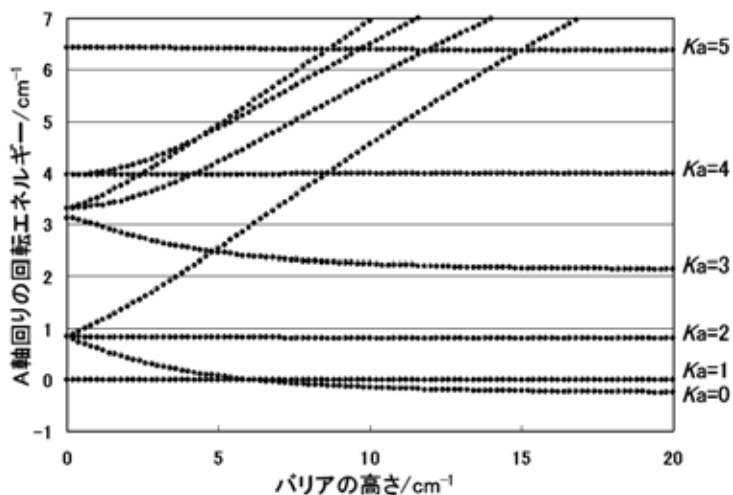


図 2 内部回転を含む回転エネルギー (励起状態)

ンが 0 であるため、基底状態と CO_2 の ν_3 振動励起状態では許される CO_2 の回転準位が異なる。横軸は C_2H_4 と CO_2 の相対回転のバリアの高さである。 0 cm^{-1} が自由回転であり、 15 cm^{-1} 以上では低いエネルギー準位がほぼ一定値になり、剛体回転子に相当する。図 2 から、励起状態の $K_a = 1, 5$ ではバリアの高さによらずエネルギーはほぼ一定であるが、 $K_a = 3$ ではバリアの高さが小さくなるとエネルギーが急激に大きくなり、剛体回転子よりも自由回転のほうが 1 cm^{-1} ほど大きいことがわかる。このことから CO_2 の ν_3 振動の励起状態では自由回転に近いと考えると、 $K_a:3 \rightarrow 4$ のサブバンドだけが 1 cm^{-1} ほどシフトしていることが説明できる。

【 $\text{C}_2\text{D}_4 - \text{C}^{16}\text{O}_2$ のスペクトル】 測定したスペクトル中のピークから、 C^{16}O_2 、 $(\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ ⁴⁾、 $\text{Ne} - \text{C}^{16}\text{O}_2$ ⁵⁾、 C_2D_4 ⁶⁾ のピークを除き、計 20 本の $\text{C}_2\text{D}_4 - \text{C}^{16}\text{O}_2$ のピークを見出した。 $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}^{18}\text{O}_2$ ³⁾ と同様に、 $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{CO}_2$ の回転定数から $\text{C}_2\text{D}_4 - \text{C}^{16}\text{O}_2$ の回転定数を予想し、励起状態と基底状態で回転定数は等しいと仮定して各サブバンドのスペクトルを計算した。しかし、測定スペクトル中のピークには計算した各サブバンドのパターンと一致するものは見出せなかった。予想した $K_a:3 \rightarrow 4$ サブバンド付近に何本かの強いピークがみられたが、間隔が不規則であり計算スペクトルと完全には一致しなかった。 $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}^{16}\text{O}_2$ と $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}^{18}\text{O}_2$ では各サブバンドは規則的であることから、原因としては C^{16}O_2 の ν_3 振動 (2349 cm^{-1}) が C_2D_4 の ν_9 振動 (2341 cm^{-1}) に近接しているため、錯体を構成する分子間の振動回転相互作用により各サブバンドが不規則になっている可能性がある。

【参考文献】 1) Bemish et al., J. Chem. Phys. **103** (1995) 7788. 2) 大塚、山口、紺野、尾崎 第 1 回分子科学討論会 2P111 (2007). 3) 大塚、山口、紺野、尾崎 日本化学会第 88 春季年会 3PC - 026 (2008). 4) Walsh et al., Chem. Phys. Lett. **142** (1987) 265. 5) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc., **85** (1988) 13. 6) Tan et al., J. Mol. Spectrosc. **202** (2000) 249.