

希ガス- $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 錯体の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) ○桑垣 貴之, 紺野 東一, 尾崎 裕

〈序〉 これまで、希ガスと $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ や $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ とのvan der Waals錯体の赤外ダイオードレーザー分光は報告されているが、 ^{16}O と ^{18}O はどちらも核スピンの0であるため、存在できる回転準位が制限される。しかし、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ にはこのような制限はなく、錯体内での回転のより詳しい情報が得られることが期待できる。そこで今回は、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ を含む最も簡単な錯体である希ガス錯体のノズルジェットダイオードレーザー分光を試みた。T型構造である希ガス- $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ や希ガス- $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ は希ガス- CO_2 軸について対称であるが、対称性のない希ガス- $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の構造がこれらの錯体の中間にくるかどうかに関心をもち、 $\text{Ar}-^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の構造を $\text{Ar}-^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ¹⁾や $\text{Ar}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ²⁾の構造と比較した。

〈実験〉 光源には 2332 cm^{-1} 付近で発振するPb塩液体窒素冷却赤外ダイオードレーザー(Laser components)を用いた。ノズルにはスリット型($12.5 \times 0.2\text{ mm}^2$) パルスノズルを使用した。 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ と $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の1:1の混合ガスを液体窒素温度でモレキュラーシーブにトラップした後、約 150°C に加熱して $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ を生成した。 CO_2 の全同位体種2.0%に対し、Arを40%、キャリアーガスとしてNeを58.0%加えた混合ガスを背圧1 atmで真空チャンバー内に噴出させて錯体を生成した。レーザーからの赤外光をノズル下流に設置したミラーで多重反射(10往復)させ、取り出した赤外光を液体窒素冷却InSb検出器(Judson)で検出した。信号を直流増幅して $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の反対称伸縮振動(ν_3)領域である $2331.65 \sim 2333.15\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを得た。測定中、光源から真空チャンバーまでの光路中に存在する大気中の CO_2 の影響は乾燥窒素ガスパージにより取り除いた。

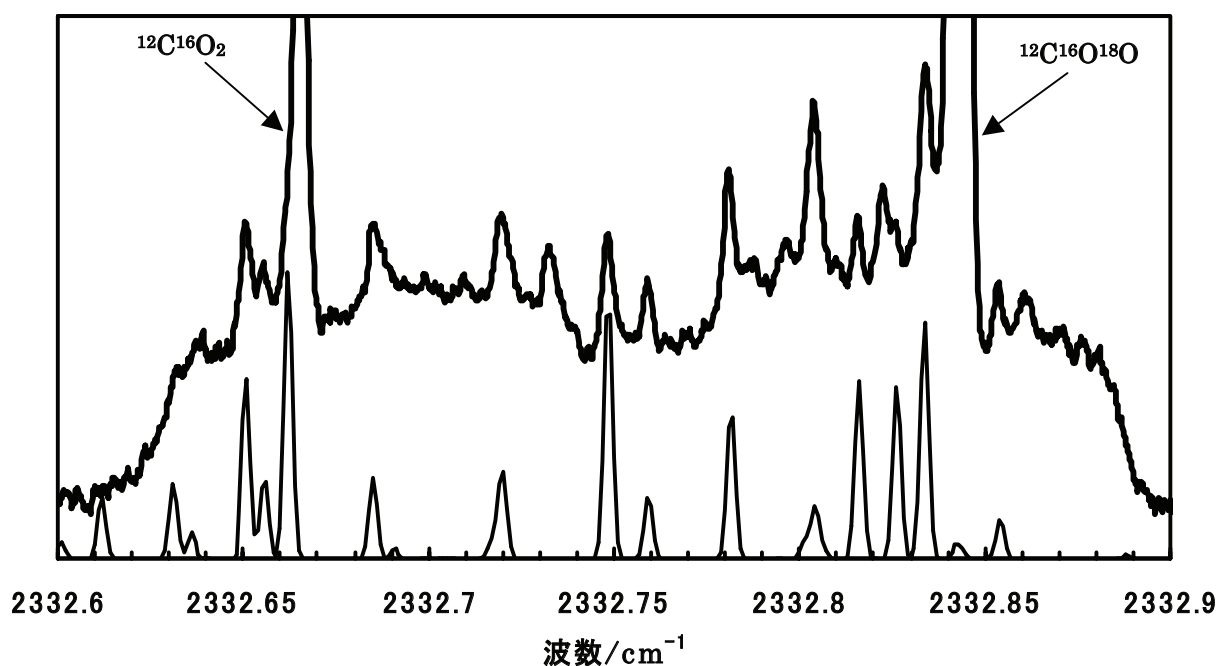


図1 実測スペクトル(上)と $\text{Ar}-^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の計算スペクトル(下)。

〈結果と考察〉 図 1 に測定されたAr-¹²C¹⁶O¹⁸Oのスペクトルの一例を示す。図中の¹²C¹⁶O₂モノマーのピークは横軸の波数校正に用いた。Ar-¹²C¹⁶O¹⁸Oのスペクトルを、Ar-¹²C¹⁶O₂¹⁾やAr-¹²C¹⁸O₂²⁾の構造から推定した分子定数を用いて計算し、実測スペクトルと比較して帰属を行った。29本($K_a: 1 \leftarrow 0$ が13本、 $K_a: 0 \leftarrow 1$ が5本、 $K_a: 2 \leftarrow 1$ が11本)のスペクトル線を帰属し、WatsonのS-reductionハミルトニアンを用いた最小二乗fitにより分子定数を決定した(表 1)。残差は $1\sigma = 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ であった。表 1 の定数を用いて計算したスペクトルを図 1 に示した。実測と計算のスペクトルを比べた結果、¹²CO₂ダイマーやNe-CO₂のピークは観測されていないことがわかった。

振動平均構造での Ar-C 距離 R と ArCO 角 θ を、以下の式を用いて計算した。

$$R = \sqrt{\frac{k}{\mu} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{b_{CO_2}} \right)} \quad \sin \theta = \frac{b_{CO_2}}{A} \sqrt{\frac{C - A}{C - b_{CO_2}}}$$

ここで b_{CO_2} はCO₂モノマーの回転定数、 μ はArとCO₂との換算質量、 k は変換係数(= 505379 MHz u Å²)である。結果をAr-CO₂の他の同位体種と比較したものを表 2 に示した。ここで角度 θ は、T型平衡構造(C_{2v})での $\theta = 90^\circ$ からの零点変角振動波動関数の広がりを表したものである。波動関数は 90° で最大値をもち、平均して θ まで広が

っている。つまり、Ar-¹²C¹⁶O¹⁸Oでは波動関数が基底状態では全幅で 13.80° 、励起状態では 13.74° 広がっていることになる。Ar-CO₂の振動平均構造を比較すると、Ar-¹²C¹⁶O¹⁸Oの R と θ は基底状態、励起状態ともにAr-¹²C¹⁶O₂とAr-¹²C¹⁸O₂のそれぞれの値の間になっており、誤差範囲内で非対称であることの効果はみられなかった。

Ar-¹²C¹⁶O¹⁸Oの ν_0 は、¹²C¹⁶O¹⁸Oモノマーの ν_0 から $0.4631(6) \text{ cm}^{-1}$ だけredシフトしていた。この値も、Ar-¹²C¹⁶O₂の 0.4701 cm^{-1} ¹⁾ とAr-¹²C¹⁸O₂の 0.4567 cm^{-1} ²⁾ の平均値 0.4634 cm^{-1} と誤差範囲内で一致しており、非対称の効果はかなり小さいことがわかった。他の希ガス原子との錯体でも同様の結果が得られるかどうかを調べるため、Ne-¹²C¹⁶O¹⁸Oの解析を行っている。

参考文献

- 1) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc. **85**, 13 (1988). 2) Ozaki et al., Chem. Phys. Lett. **335**, 188 (2001). 3) Mäder et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. **92**, 901 (1996).

表 1 Ar-¹²C¹⁶O¹⁸Oの分子定数

ν_0 / cm^{-1}	2331.64967(56)
A' / MHz	11141.2(46)
B'	1937.23(50)
C'	1637.83(34)
A''	[11233.63]
B''	[1939.8037]
C''	[1639.7229]
D_J	[0.01744]
D_{JK}	[0.34141]
D_K	[-0.3475]

[]内は文献 3 の値に固定した

表 2 Ar-CO₂の構造

	Ar- ¹² C ¹⁶ O ₂ ¹⁾	Ar- ¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	Ar- ¹² C ¹⁸ O ₂ ²⁾
$R''(\text{Å})$	3.5039	3.5032	3.4981
θ''	83.10°	83.10°	83.26°
$R'(\text{Å})$	3.5044	3.5031(5)	3.5012
θ'	83.03°	83.13(8)°	83.36°