

1P-070

## Kr - C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O錯体の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) 渋谷 健、女屋 敏、紺野 東一、尾崎 裕

## Infrared Diode Laser Spectroscopy of Kr - C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O

(Josai University) Ken Shibuya, Satoshi Onaya, Toichi Konno, Yasushi Ozaki

【序】最近、Kr - CO<sub>2</sub> van der Waals錯体の量子化学計算により、分子間ポテンシャルや錯体形成によるCO<sub>2</sub>の振動バンドオリジンのシフトが求められ、実験値とかなりよい一致が報告されている。<sup>1)</sup> このような比較において、ノーマル種C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>の希ガス錯体のスペクトルだけでなく、同位体種のスペクトルも有用である。我々はこれまでに<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの錯体として、Ar - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>OとN<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの赤外ダイオードレーザー分光の結果を報告し、<sup>2,3)</sup> N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>錯体については、量子化学計算を行い詳しく解析した。<sup>4)</sup> 本研究では、Krを用いて同様の実験を行い、Kr - CO<sub>2</sub>の分子間ポテンシャルの情報を得るため、同位体種Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oについて<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの反対称伸縮振動( <sub>3</sub>)領域の赤外ダイオードレーザー分光を行ったので報告する。

【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。<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>と<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>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 120 K で 4 時間加熱して、同位体交換により生成した<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oを含むCO<sub>2</sub>気体を得た。このCO<sub>2</sub>気体 1.7%に対し、Krを 25%、キャリアガスとしてNeを 73.3%加えた混合ガスを背圧 1atmで真空チャンバー内に噴出させて錯体を生成した。ノズルにはスリット型(12.5 × 0.2mm<sup>2</sup>)パルスノズルを使用した。光源には<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの <sub>3</sub>のバンドオリジン、2332cm<sup>-1</sup>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。レーザーからの赤外光をノズルからの噴出ガス出口に設置した鏡を用いて多重反射(10 往復)させ、出射赤外光を液体窒素冷却InSb検出器(Judson)で検出

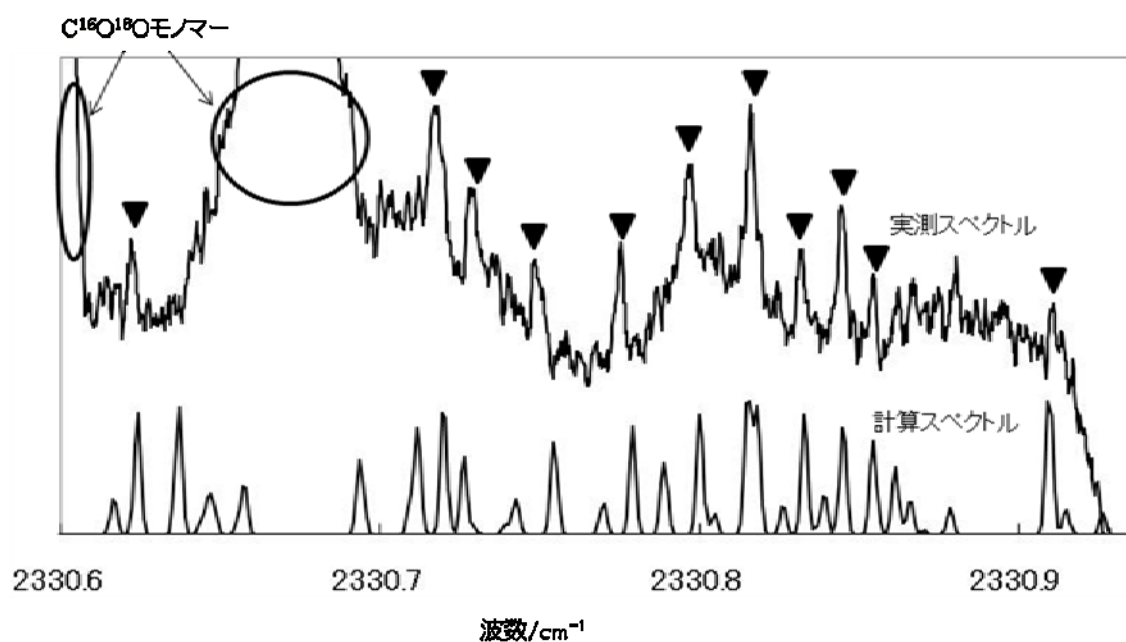


図1 実測スペクトル(上)とKr-<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの計算スペクトル(下)。

した。波数領域は 2330.635~2331.736 cm<sup>-1</sup>で測定し、測定中は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<sub>2</sub>の影響を乾燥窒素を用いて取り除いた。

【結果と考察】図 1 に測定されたKr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oのスペクトルの一例を示す。図中の 印は再現性のあるKr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oのピークで、<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oモノマーのピークは横軸の波数校正に用いた。Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>5)</sup> やKr - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub><sup>6)</sup> の構造から推測した分子定数を用いてKr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oのスペクトルを計算し、実測スペクトルと比較して帰属を行った。26本のスペクトルを帰属し、Watsonの非対称コマの回転ハミルトニアンを用いて最小二乗fitにより分子定数を決めた(表 1)。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。ほとんどのピークが再現されていることがわかる。Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oと<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oのband originの差  $\nu_0$  は -0.87661(66) cm<sup>-1</sup>であり(RED SHIFT)、Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>とKr - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の  $\nu_0$  の平均値 -0.87459 cm<sup>-1</sup>との差は 0.002cm<sup>-1</sup>となり、これは誤差の 3 倍であった。

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

振動平均構造でのKr - C間の距離Rと

KrCOの角度  $\theta$  を、上記の式を用いて計算した。ここで k は換算定数 (505379 MHz u<sup>2</sup>)、 $\mu$  は Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O の擬似換算質量、b は <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの回転定数、A, Cはそれぞれ Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oのa,c軸回りの回転定数を表している。Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの構造を他の同位体種と比較したものを表 2 に示した。Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>とKr - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の平均値と比較した結果、距離Rは基底状態では 0.0090、励起状態では 0.0064、平均値より小さい値であった。角度 $\theta$ は基底状態では 0.94° 平均値より大きな値になり、励起状態では 0.06° 大きい値になった。現在、分子定数の誤差が大きいため、より正確な比較のために測定を行い帰属ピーク数を増やしている。また、構造を調べる助けとするためにKr - CO<sub>2</sub>の構造の量子化学計算をGaussianを用いて行っている。

【謝辞】 Kr - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O錯体の赤外ダイオードレーザー分光において安達 玲貴、櫻澤 季史に協力いただいたことを感謝します。

【参考文献】 1)Chen et al., Chem. Phys. Lett. 511, 229 (2011). 2)桑垣ら 第 3 回分子科学討論会 2P080 (2009). 3)桑垣ら 第 4 回分子科学討論会 2P065 (2010). 4)女屋ら 第 5 回分子科学討論会 2P072 (2011). 5) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc., 85, 13 (1988). 6) Konno et al., Chem. Phys. Lett. 414, 331 (2005).

表1 Kr-<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの分子定数

$\nu_0/\text{cm}^{-1}$	2331.23614(66)
$A/\text{MHz}$	11161.4(70)
$B^*$	1300.62(97)
$C^*$	1165.45(74)
$A'$	11110(17)
$B'$	1303.6(10)
$C'$	1162.92(86)
$D_J$	[0.0074]
$D_{JK}$	[0.157]
$D_K$	[-0.16]

【】内は文献6の値に固定した。

fitの残差は1 $\sigma$ =0.0013cm<sup>-1</sup>。

( )内は1 $\sigma$ の誤差。

表2 Kr-CO<sub>2</sub>の振動平均構造

	Kr- <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	Kr- <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	Kr- <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>6)</sup>
$R'/\text{\AA}$	3.6237(1)	3.6131(12)	3.6204(11)
$\theta^*/^\circ$	83.28(7)	84.33(16)	83.51(10)
$R'/\text{\AA}$	3.6242(2)	3.6158(15)	3.6201(7)
$\theta'/^\circ$	83.26(6)	83.53(36)	83.69(13)

( )内は1 $\sigma$ の誤差。