

希ガス-C¹⁶O¹⁸O 錯体の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) ○渋谷 健、 紺野 東一、 尾崎 裕

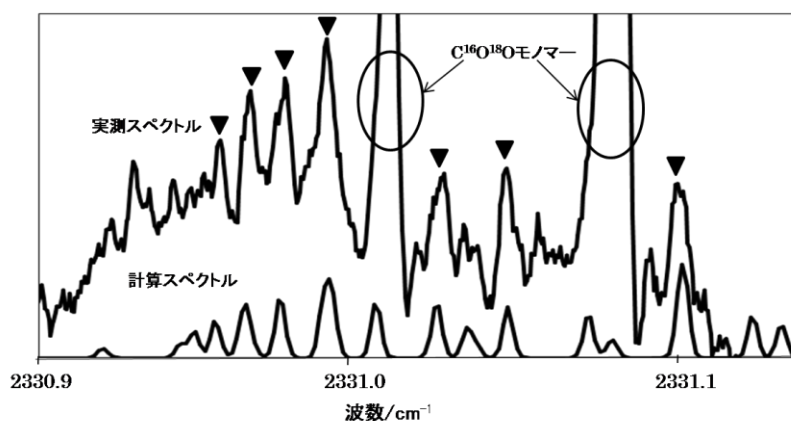
Infrared Diode Laser Spectroscopy of Rare Gas-C¹⁶O¹⁸O

(Josai University) ○Ken Shibuya, Toichi Konno, Yasushi Ozaki

【序】希ガス(Rg=Ne,Ar,Kr,Xe)-CO₂ 錯体については、これまでに Rg-C¹⁶O₂ と Rg-C¹⁸O₂ のダイオードレーザー分光が行われ、バンドオリジンが求められているが、Rg-CO₂ 錯体の錯体形成によるバンドオリジンのシフト $\Delta\nu_0$ はNeの場合だけがブルーシフトであり、他の希ガスではレッドシフトである。さらに、シフト比 $\Delta\nu_0(\text{Rg-C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_0(\text{Rg-C}^{16}\text{O}_2)$ はNeだけが1より大きい。このようなNeの特異なふるまいを調べるために Rg-C¹⁶O¹⁸O のシフトを検討した。Ar-C¹⁶O¹⁸O と Kr-C¹⁶O¹⁸O については既に本討論会で分子定数が報告されている。^{1,2)} 本研究では、バンドオリジンを求めるために Xe-C¹⁶O¹⁸O のスペクトルを測定した。また、Ne-C¹⁶O¹⁸O については以前に測定したスペクトルを解析してバンドオリジンを求めた。これらの Rg-C¹⁶O¹⁸O 錯体のバンドオリジンのシフトを用いてシフトとシフト比を説明することを試みた。結果を N₂-CO₂ のシフトと比較した。

【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。C¹⁸O₂ と C¹⁶O₂ 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 200°C で 1 時間加熱して、同位体交換により生成した C¹⁶O¹⁸O を含む CO₂ 気体を得た。この CO₂ 気体 4.2% に対し、Xe を 8%、キャリアガスとして Ne を 87.8% 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。レーザーからの赤外光をノズル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、波数領域 2330.9~2331.9 cm⁻¹ でスペクトルを測定した。図 1 に測定された Xe-C¹⁶O¹⁸O のスペクトルを示す。図中の▼印は再現性のある Xe-C¹⁶O¹⁸O のピークである。

Xe-C¹⁶O¹⁸O の基底状態の回転定数 A'' と C'' は、Xe-C¹⁶O¹⁸O の振動平均構造が Xe-C¹⁶O₂ と Xe-C¹⁸O₂ の振動平均構造の平均になると仮定して決め、回転定数 B'' は Xe-C¹⁶O¹⁸O の慣性欠損が Xe-C¹⁶O₂ と Xe-C¹⁸O₂ の慣性欠損の平均となるように決めた。また Xe-C¹⁶O¹⁸O の振動励起状態の回転定数は、基底状態との差が Xe-C¹⁶O₂ と Xe-C¹⁸O₂ での差の平均値となるように仮定した。この回転定数を用いて ν_0 だけをパラメータとしてスペクトルを計算すると実測スペクトルとよく一致し、 ν_0 を決めることができた (図 1)。Ne-C¹⁶O¹⁸O についても同様の方法で ν_0 を決めた。

図1 実測スペクトル(上)とXe-¹²C¹⁶O¹⁸Oの計算スペクトル(下)。

【バンドオリジンのシフト】

$\Delta\nu_0$ は Ne の場合だけがブルーシフトであり、他の希ガスではレッドシフトであること、Ne のシフト比 $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ が1より大きいということは、 $\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ でも確認された(表1)。このNe-CO₂の特異さは、以下のように考えると除くことができる。

1. シフトの原因には2種類あり、それぞれブルーシフトとレッドシフトを与える。
2. ブルーシフト $\Delta\nu_{0B}$ の大きさは希ガスの種類、CO₂同位体種によらない。
3. レッドシフト $\Delta\nu_{0R}$ は希ガスの分極率に比例する。

条件2と3を満足するブルーシフトの値は0.330 cm⁻¹となることがわかった。図2に $\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2$ の $\Delta\nu_0$ の値から0.330 cm⁻¹を引いたレッドシフトの値 $\Delta\nu_{0R}$ を希ガスの分極率に対してプロットした。分極率に比例して大きくなっていることがわかる。このレッドシフトについてシフト比、 $\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ と $\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_{0R}(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ を分極率に対してプロットしたものを図3に示す。Neではやや小さいが、それぞれCO₂の同位体種のバンドオリジンの比に近い値になっている。Neがやや小さくなるのは、ブルーシフトが希ガスの種類、CO₂同位体種に少し依存するためと考えられる。

以上の希ガス-CO₂錯体のシフトをN₂-CO₂錯体のシフトと比較することは興味深い。N₂-CO₂錯体もブルーシフトであり、シフト比も1より大きい。N₂-CO₂錯体でも条件3が満たされたとすると $\Delta\nu_{0R}(\text{N}_2-\text{C}^{16}\text{O}_2)$ はN₂の分極率から図2に示したように-0.848 cm⁻¹と求められる。このとき $\Delta\nu_{0B}$ は希ガスの場合よりかなり大きく1.333 cm⁻¹となるが、 ν_{0R} のシフト比はNe-CO₂錯体と近い値となる(図3)。

【参考文献】1) 桑垣ら 第3回分子科学討論会 2P-080 (2009).2) 渋谷ら 第6回分子科学討論会 1P-070 (2012).

表1 Rg-C¹⁶O¹⁸Oのシフトとシフト比

	$\Delta\nu_0/\text{cm}^{-1}$	シフト比 ^{注)}
Ne	0.1396(11)	1.024
Ar	-0.46308(56)	0.985
Kr	-0.87662(66)	0.992
Xe	-1.46054(46)	0.993

注) $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$

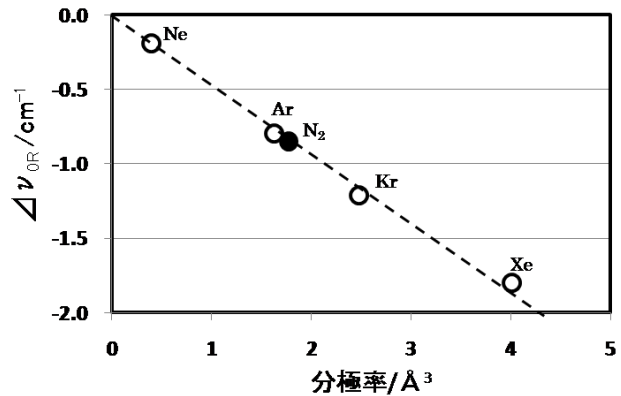


図2 分極率に比例したレッドシフト。

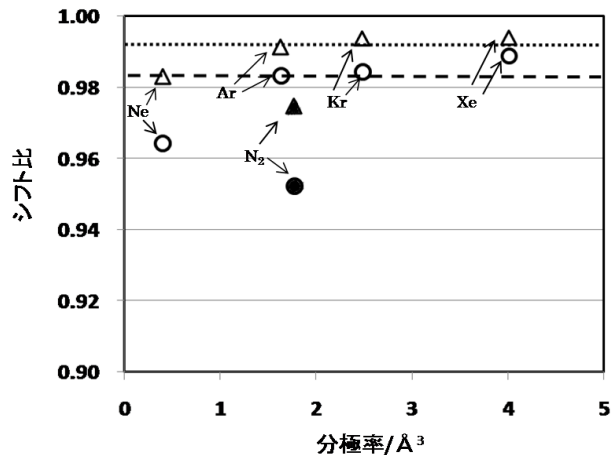


図3 付加原子の分極率に対するCO₂同位体種錯体のシフト比。
 Δ : $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\text{レッドシフト}$
 \circ : $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)$
 \circ : $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)=0.99275$
 $- -$: $\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{18}\text{O}_2)/\Delta\nu_0(\text{Rg}-\text{C}^{16}\text{O}_2)=0.98506$
 \cdots と $- -$ はCO₂の同位体種のバンドオリジンの比を示している。