

$(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) ○ 紺野 東一 尾崎 裕

【序】これまでに Walsh 等¹⁾ は van der Waals 錯体 $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ の高分解能赤外振動回転スペクトルを、モノマーである $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の ν_3 band (反対称伸縮振動) に対応する波数、2349 cm^{-1} 領域で測定し、 $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ が slipped parallel 構造を持つと報告している。我々は同錯体の同位体分子種がポテンシャルに及ぼす同位体効果の知見を得る目的で、 $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ の hybrid dimer である $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のパルスジェット赤外ダイオードレーザー分光スペクトルの報告をした。²⁾

しかしながら、類似の同位体分子種である $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の高分解能振動回転スペクトルの報告はまだない。今回、我々は同様の目的で、パルスジェット赤外ダイオードレーザー分光装置を用いて $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の振動回転スペクトルを、同錯体のモノマーである $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の ν_3 band (反対称伸縮振動) に対応する波数、2314 cm^{-1} 領域で観測した。

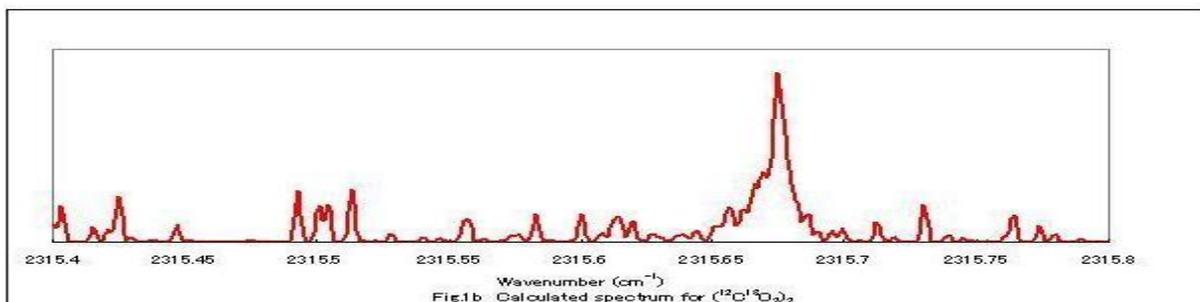
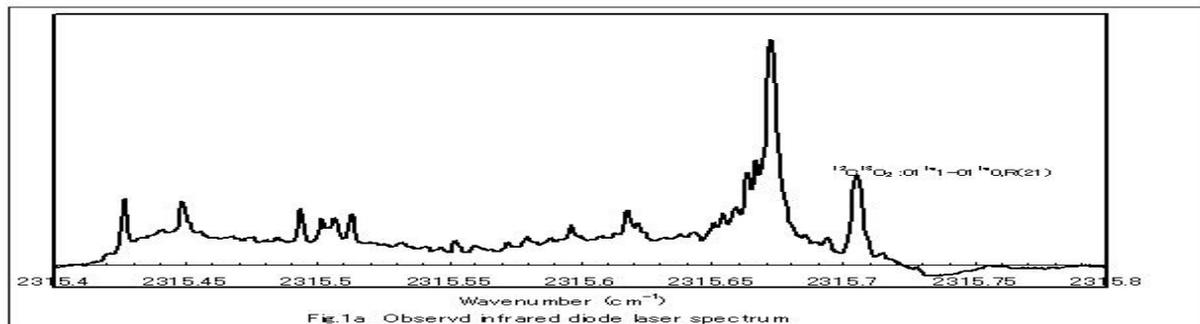
$(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ に対して予測した仮の分子パラメーターを基に、非対称コマのエネルギー行列を用いて対角化し、観測スペクトルと計算スペクトルとを照合して帰属した後、最小二乗法から $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の分子定数を得、先の $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ および $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の分子定数と構造に対する比較検討を行った。

【実験】パルスジェットダイオードレーザー分光装置はこれまでと同様のもので、光源には液体窒素冷却赤外ダイオード (Laser Components)、検出器には同じく液体窒素冷却 InSb (Judson) を使用した。真空チャンバー内のパルスノズルは従来使用していたホール型からスリット型のものに取り替えたことから、ガス出射口の断面積は約 5 倍に広がり、出射ガスは同チャンバー内の多重反射光路に対して有効的に全体に広がるようになった。

$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (3 %) + Ar (32 %) + Ne (65 %) を出射圧 1 atm でスリットノズルから真空チャンバー内へ押し出して $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ を生成させた。吸収スペクトルの観測は 2314 cm^{-1} 領域で 0.3 cm^{-1} 毎に測定し、各々 1024 回積算 (17 分) することにより行われた。リファレンスガスとして $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (0.1 torr) を用い、また、 $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ のスペクトル観測時に同時に出現するモノマー $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のスペクトル線波数と文献値³⁾ とを対応させてカリブレーションを行った。尚、測定中は光源から真空チャンバーまでの赤外線光路中に存在する空気中の二酸化炭素の影響を窒素ガスパージにより除去した。

【結果と考察】明らかに $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の Q branch が 2315.67 cm^{-1} 近傍に観測され、これを Fig. 1a に示す。Walsh 等¹⁾ の報告から、 $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ も同じ slipped parallel 構造をとると仮定し、各原子の座標と質量を用いて慣性モーメントテンソルから回転定数 A, B, C を見積もった後、非対称コマのエネルギー行列を対角化して計算のスペクトルを得た。これを Fig. 1b に示す。この測定波数領域における $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の実測スペクトルと計算スペクトルとの一致は良く、また、 $\text{Ar}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のスペクトルは弱く、観測されなかった。計算のスペクトルが実測のスペクトルを再現するようにシミュレーションを繰り返して、スペクトルの帰属を行った。他の測定波数領域においても同様の方法によりスペクトルの帰属を行い、最終的に $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の 62

本のスペクトル線を帰属した。このスペクトル線を再び非対称コマのエネルギー行列



に対角化して最小二乗法により $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ に対する分子定数を求めた。Table 1 に $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の分子定数を示す。遠心力歪み定数 D_J , D_{JK} , D_K は基底、励起両状態とも等しくなるように fix した。モノマー $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の反対称伸縮振動 ν_3 とそれに対応する $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ の振動において

ν (cm^{-1})	2315.67381(36)
A' (MHz)	8034.1(59)
B' (MHz)	1459.3(13)
C' (MHz)	1235.9(12)
A'' (MHz)	8025.8(65)
B'' (MHz)	1468.1(12)
C'' (MHz)	1241.0(12)
D_J ^{a)} (MHz)	0.0101(40)
D_{JK} (MHz)	-0.122(58)
D_K (MHz)	0.33(30)

^{a)} All distortion terms are constrained to be equal in both vibrational states.

	Ground state	Upper state
$(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$		
R (Å)	3.5942(23)	3.6040(23)
θ (°)	58.01(14)	57.94(13)
$(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ ^{a)}		
R (Å)	3.6023(2)	3.6081(2)
θ (°)	57.96(2)	57.65(2)

^{a)} Ref. (1)

両者の間の band origin ν_0 の差はダイマーの方が $+1.62884 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側へシフトしていたのに対し、一方、本実験における $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ と $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ との両者間のそれは $+1.6250 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側へシフトする結果となった。 $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の slipped parallel 構造から、核 C-C 間の結合距離 R と $\angle \text{CCO}$ 間の角度 θ を $R = (505379(1/C - 2/b) / \mu)^{1/2}$ および $\sin \theta = (b/2A) (2(C-A)/(2C-b))^{1/2}$ の両式から求め、これを $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ に対する値と一緒に Table 2 に示した。 $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ の結合距離 R は $(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)_2$ のそれよりも短くなったが、角度 θ については誤差を考慮に入れるとほとんど変わらない結果となった。最小二乗 fit の標準偏差は $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ と若干大きかったことから、もう少し精度を上げる検討をしている。

References : 1) Walsh et. al, Chem. Phys. Lett. 142 (1987) 265. 2) 尾崎ら, 分子構造総合討論会(2002)1P070. 3) Bailly et. al, J. Mol. Spectrosc. 105, 215-228(1984).