## 4Pa052

## <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の赤外ダイオードレーザー分光(2) -<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>反対称伸縮振動の観測-

## (城西大理) 〇尾崎 裕・紺野東一

【序】ファンデルワールス錯体 (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> は slipped parallel の構造をもち、<sup>1)</sup> 通常の同位体種、 ( $^{12}C^{16}O_2$ )<sub>2</sub>、や同じ CO<sub>2</sub> 同位体種で置換された ( $^{12}C^{18}O_2$ )<sub>2</sub> では、CO<sub>2</sub>の反対称伸縮振動  $v_3$  は互い に結合する。その結果、錯体全体で対称な Ag 振動と、反対称の Bu 振動となり、Bu 振動のみが赤 外活性である。しかし、混合錯体  $^{12}C^{16}O_2$ - $^{12}C^{18}O_2$  では、 $v_3$ の振動数が異なるため、それぞれの CO<sub>2</sub> 振動が赤外活性になる。このような振動モードの違いと構造の関係を調べる目的で、  $^{12}C^{16}O_2$ - $^{12}C^{18}O_2$ の赤外ダイオードレーザー分光を行ってきた。昨年の討論会で  $^{12}C^{16}O_2$ 部分の  $v_3$ 振動について報告した。<sup>2)</sup> 今回は 2315 cm<sup>-1</sup>付近の  $^{12}C^{18}O_2$   $v_3$  振動の観測をしたので報告する。

【実験】実験は通常のパルスジェットーダイオードレーザー分光装置を用いて行った。 $^{12}C^{18}O_2$ 1%、 $^{12}C^{16}O_2$ 3%、Ar 33%、Ne 63%の混合気体を、全圧約1気圧でパルスノズルから真空容器中に噴出させた。ダイオードレーザーからの赤外光を、ノズルの下流に設置した2枚の平面鏡の間で多重反射させ、吸収スペクトルを測定した。これまでは増幅にロックインアンプを用いており、周波数の変調幅で分解能が決まっていた。今回の2315 cm<sup>-1</sup> 付近では、Ar- $^{12}C^{18}O_2$ 、 $^{3)}$ 

(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、<sup>4)</sup> <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>のスペクトル が重なって観測されるので、錯体の密なスペク トルを分離するため、検出信号を直接増幅する ことで分解能を改善した。また感度を上げるた めにノズルをスリット型 (12.5 mm×0.2 mm) に交換した。ノズルは 1 Hz で動作させ、8 ms の開放時間内に約 0.3 cm<sup>-1</sup>の領域を掃引した。 シグナルとバックグラウンドを交互に測定し、 CMOS のアナログスイッチを用いて、それぞ れをディジタルオシロスコープのチャンネル に積算した。典型的な積算回数は 1024 回であ った。

【結果と考察】スペクトル中には、<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>(Ar +Ne で希釈)のみを試料としたときのスペク トル<sup>4)</sup>には見られなかったピークが現れた。 図 1 に(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の Q 枝付近を示す。 <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> の混合気体を用いたスペクト ル (mixture obs)には(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>のQ枝の低 波数側に一連のピークが現れ、計算値と比較す



図 1.  $(^{12}C^{18}O_2)_2$  と重なった  $^{12}C^{16}O_2 - ^{12}C^{18}O_2$ のス ペクトル (中央)。下は $(^{12}C^{18}O_2)_2$ のみのスペクト ル。 $^{4)}$ 上は  $^{12}C^{16}O_2 - ^{12}C^{18}O_2$ の計算スペクトル。

ることにより、 $^{12}C^{16}O_2$ - $^{12}C^{18}O_2$ の K=2~6 に対応する Q 枝 であることがわかった。計算に用いた回転定数を表1に示す。 各 Kに対応する Q 枝が分かれて現れることは下準位の回転 定数 A"と上準位の回転定数 A"が大きく異なることを示して おり、表1のように差は約 76 MHz であることがわかった。 このような差は、N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>の CO<sub>2</sub>反対称伸縮振動の測定で も報告されており、N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>での差は 37 MHz である。<sup>5)</sup> N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>でも振動励起は CO<sub>2</sub>部分に限られるので、錯体中

表 「スペットル計算に用いたC <sup>18</sup> O <sub>2</sub> の分子定数
--

$\boldsymbol{\nu}_{_0}$	2315. 664 cm <sup>-1</sup>
A'	8695 MHz
B'	1578 MHz
Cʻ	1321 MHz
A"	8771 MHz
B"	1565 MHz
<b>C</b> "	1315 MHz

の一部が振動励起される場合の特徴である可能性がある。さらに *K*=4~6 では計算とのずれが大きくなっており、振動励起状態の *K*の大きな状態が他の振動状態と相互作用しているものと考えられる。

 $^{12}C^{16}O_2 - ^{12}C^{18}O_2 \sigma ^{12}C^{18}O_2$ 振動のバンドオリジンは  $^{12}C^{18}O_2$ 単量体のオリジンから 1.615 cm<sup>-1</sup> 高波数にシフトしている。これは $(^{12}C^{18}O_2)_2$ でのシフトよりも 0.010 cm<sup>-1</sup> 小さい。比較のため

Gaussian98 を用いて(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> のポテンシャル を計算し、同位体種の振動数を計算した。ハー トリーフォック法(HF)、密度汎関数法 (B3LYP)、MP2 法による結果をシフトとし て表2に示す。どの場合も(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の Ag 振 動とBu振動のシフトの平均が<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> のシフトと等しく、振動準位は模式的に図2の ように表せることになる。<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> で は錯体形成によるシフトが直接観測されるが、 (<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ではさらに振動準位間の結合によ り二つの準位に分裂し、赤外活性な Bu振動が 観測されることによるシフトが加わる。このこ

表2 Gaussian98を用いたパンドオリジンのシ フトの計算値(cm <sup>-1</sup> 単位)		
	(C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$C^{16}O_2 - C^{18}O_2$
HF	В <sub>u</sub> —0. 30	-1.11
	A <sub>g</sub> —1.89	
<b>B3LYP</b>	B <sub>u</sub> +1.06	+1.24
	A <sub>g</sub> +1.43	
MP2	B <sub>u</sub> +0. 23	-0. 24
	A <sub>g</sub> -0.70	
obs	B <sub>u</sub> +1. 6250 <sup>a)</sup>	+1. 615 <sup>ы)</sup>
a) 紺野·尾崎 本討論会、		b)本研究

とから、振動準位間の相互作用は 0.010 cm<sup>-1</sup>であると結論できる。シフトの値そのものの計算結 果は計算方法により大きく異なり、錯体構造に比べ信頼性がかなり劣る。やや近いシフトを与え る B3LYP 法でも、Ag と Buの振動準位の上下が観測結果と逆になっている。

Q 枝付近以外でも  ${}^{12}C^{16}O_2 {}^{-12}C^{18}O_2$ のピークは観測されてい るが、( ${}^{12}C^{18}O_2$ )<sub>2</sub> のピークとの重なりが激しく、帰属はできて いない。 ${}^{12}C^{16}O_2 {}^{-12}C^{18}O_2$  の  ${}^{12}C^{16}O_2$  部分の振動回転スペクト ルについても昨年の討論会終了後、スリットノズルを用いて 再測定を行った。 ${}^{12}C^{16}O_2$ 部分の結果と今回の  ${}^{12}C^{18}O_2$ 部分で の結果には矛盾もあるので、併せて解析して行く予定である。

(参考文献) 1) Walsh et al., Chem. Phys. Lett. **142** (1987) 265. 2) 尾崎ら、2002 年分子構造総合討論会 1P070. 3) Ozaki et al., Chem. Phys. Lett. **335** (2001) 188. 4)紺野、尾崎 本討論会。5) Dutton et al., J. Phys. Chem. **100** (1996) 17772.



図2.<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>と(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の振動準位の模式図。(<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> で は相互作用によるシフトが加わ る。