

【序】希ガスのKrと $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ とのvan der Waals 錯体 $\text{Kr}-^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の高分解能赤外分光はRandall等¹⁾により成されているが、その同位体種である $\text{Kr}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の高分解能赤外スペクトルの報告は未だない。先に我々はモノマー $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の $_3$ band (反対称伸縮) 領域においてそのvan der Waals 錯体、 $\text{Ar}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ²⁾および $(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2)_2$ ³⁾のパルスジェットダイオードレーザー分光を行い、分子内および分子間ポテンシャルに及ぼす $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ 同位体効果を明らかにした。

今回、我々は同様の目的で、 $\text{Kr}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の高分解能赤外振動回転スペクトルを $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の $_3$ 振動モードに対応する $2313 - 2315 \text{ cm}^{-1}$ 領域で観測した。

【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Pb塩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にはスリット型($12.5 \times 0.2 \text{ mm}^2$)のものをを用い、8 ms の開放時間、1 Hzで動作させた。

$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2(0.5 \%) + \text{Kr}(19.5 \%) + \text{Ne}(80 \%)$ の混合試料ガスを背圧 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 $\text{Kr}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ を生成させた。吸収スペクトルの観測は $2313 - 2315 \text{ cm}^{-1}$ 領域で、CMOSアナログスイッチを用いて、試料側(CH1)とバックグラウンド側(CH2)の2チャンネルで各々1024回積算(17分)することにより行なった。

観測したスペクトル線のカリブレーションには文献の $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ⁴⁾と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ⁵⁾のスペクトル線波数を用いた。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大気中の二酸化炭素の影響を乾燥窒素ガスパージにより取り除いた。

【結果と考察】Fig. 1 に示したように、 $\text{Kr}-\text{CO}_2$ のような近対称偏長コマに特徴的な $^R\text{Q}_0(J)$ と $^R\text{R}_0(J)$ 枝が 2313.6 cm^{-1} 近傍に明らかに見られた。

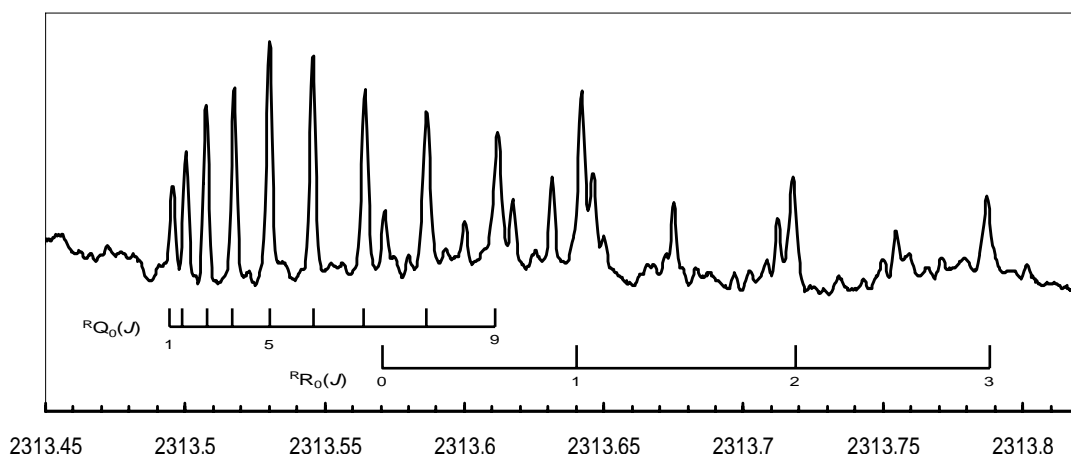


Fig. 1. The $^R\text{Q}_0(J)$ and $^R\text{R}_0(J)$ branches of $\text{Kr} - ^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$

Kr-¹²C¹⁸O₂もKr-¹²C¹⁶O₂と同じT型(C_{2v}; 偶数のK_a ", 奇数のK_c)構造をとると仮定して、慣性モーメントテンソルから回転定数A, B, Cを、そして¹²C¹⁶O₂, ¹²C¹⁸O₂, ⁸⁴Kr-¹²C¹⁶O₂のバンドオリジンから⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂のバンドオリジンを見積もった後、Watson S-reduction⁶⁾ハミルトニアンを用いて計算のスペクトルを得た。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。帰属した⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂の量子数もFig. 1に記した。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⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂の43本のスペクトル線を帰属した。帰属したスペクトル線を再びWatson S-reduction⁶⁾ハミルトニアンを用いた最小2乗fitにより⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂に対する分子定数を求め、Table 1に示した。使用したダイオードの発振の都合上、測定された⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂のスペクトルはK_a -K_c "=1-0, 3-2のみで、不十分な情報であったことから、遠心力歪定数は決定できなかった。そこで、Gaussian03(MP2/6-311G⁺)を用いた力場の計算から遠心力歪定数D_J, D_{JK}, D_Kの値を見積もり、基底、励起状態ともfitの間、同じ値にfixした。Fitの標準偏差は1.2 × 10⁻³ cm⁻¹(1)であった。

¹²C¹⁶O₂の₃振動モードに対応した¹²C¹⁶O₂と⁸⁴Kr-¹²C¹⁶O₂との間のバンドオリジンのシフトは-0.88405 cm⁻¹であるのに対して、¹²C¹⁸O₂と⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂との間のそれは-0.86756 cm⁻¹となった。Kr-C結合距離(R)およびこの結合軸とO-C-Oとが成す角()を基底、励起状態(CO₂ ₃振動モード)に対して求め、これらを⁸⁴Kr-¹²C¹⁶O₂の値と一緒にTable 2に示した。⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂に対する基底状態のKr-C結合距離(R ")と励起状態のKr-C結合距離(R)は共に⁸⁴Kr-¹²C¹⁶O₂における対応する値よりも短くなったが、角度については、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。

自然存在比が最も高い⁸⁴Kr(57.0 %)に次ぐ⁸⁶Kr(17.3 %)と¹²C¹⁸O₂との錯体である⁸⁶Kr-¹²C¹⁸O₂のスペクトルはいくつか見えているが帰属を確定するまでには至っていない。また、Kr-CO₂のポテンシャルに対する¹⁶O-¹⁸O同位体効果についてはHutson⁷⁾等による2次元ポテンシャルを用いて検討しており、当日報告する。

Table 1 Molecular constants for ⁸⁴Kr-¹²C¹⁸O₂

ν_0/cm^{-1}	2313.18124(45)
A /MHz	10502.1(84)
B	1270.4(13)
C	1125.09(90)
A "	10630(17)
B "	1269.0(15)
C "	1125.9(13)
D _J /kHz	[7.4] ^a
D _{JK}	[520] ^a
D _K	[-525] ^a

^a Fixed.

5)D. Bailly et al., JMS, **105**, 215(1984).

6)J.K.G. Watson, JCP, **48**, 4517(1968). 7)J.M.

Hutson, et al., JCP, **105**, 9130(1996).

Table 2 Comparison of effective structural parameters

	⁸⁴ Kr- ¹² C ¹⁶ O ₂ ^a	⁸⁴ Kr- ¹² C ¹⁸ O ₂
R "/	3.6243	3.6207(23)
" / °	83.28	82.1(11)
R /	3.6248	3.6204(16)
/ °	83.26	82.85(61)

^a Ref. [1].

References

- 1) R.W. Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc., **85**, 13(1988).
- 2) Y. Ozaki et al., CPL, **335**, 188(2001).
- 3) T. Konno et al., CPL, in press.
- 4) G. Guelachvili, K.N. Rao, Handbook of Infrared Standards, Academic Press, New York, 1986.