

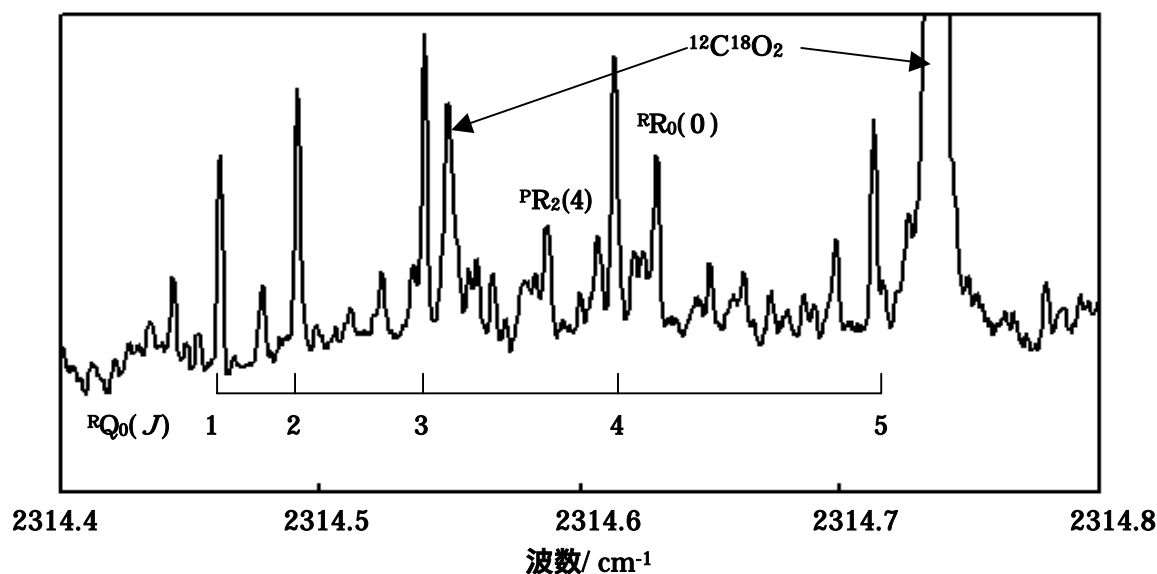
Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) 福田 真一, 紺野 東一, 尾崎 裕

<序> 希ガス(Rg)と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ とのvan der Waals錯体の高分解能赤外分光はRandallらによって報告されている。1) 我々はこれまで同位体種である $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ を用いてvan der Waals錯体Ar  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ <sup>2)</sup>, Kr  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ <sup>3)</sup>, Xe  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ <sup>4)</sup>のパルスジェットダイオードレーザー分光を $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の反対称伸縮振動( $\nu_3$ )領域において行い, 分子内及び分子間ポテンシャルに対する $^{16}\text{O}$   $^{18}\text{O}$ 同位体効果を調べてきた。今回, Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の測定を行ったのでこれまでの結果とあわせて報告する。

<実験> 分光装置はこれまでと同様のものを用い, 光源にはPb塩液体窒素冷却赤外ダイオードレーザー(Laser components), 検出には液体窒素冷却InSb(Judson)検出器を使用した。真空チャンパー内のパルスノズルはスリット型( $12.5 \times 0.2 \text{ mm}^2$ )を使用した。 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (1%)+Ne(99%)の混合ガスを背圧 1 atmで真空チャンパー内に噴出させて錯体を生成し, ノズル下流に設置したミラーで赤外光を多重反射(10 往復)させた。 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の反対称伸縮振動( $\nu_3$ )領域である  $2310 - 2316 \text{ cm}^{-1}$ において, CMOSアナログスイッチを用い, 試料噴出時及びBack groundのスペクトルをそれぞれデジタルオシロスコープで 1024 回積算した。また, 測定中は光源から真空チャンパーまでの赤外光路中に存在する大気中の $\text{CO}_2$ の影響を乾燥窒素ガスパージにより取り除いた。

<分子定数と構造>測定スペクトルの一例をFig. 1.に示す Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の $^{\text{R}}\text{Q}_0(J)$ ,  $J=1 \sim 5$ ,  $^{\text{R}}\text{R}_0(0)$ ,  $^{\text{P}}\text{R}_2(4)$ がみられる。図中のモノマー $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のピークは, 横軸波数の校正に用いた。その他の比較的小さいピークはほとんどダイマー( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ )<sub>2</sub>のピークであり, 三量体以上の錯体のピークは確認できなかった。

Fig. 1. Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の $^{\text{R}}\text{Q}_0(J)$ 枝付近のスペクトル

測定されたスペクトルは近偏長対称コマに特徴的なものであり, Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ もこれまでに報告した Rg  $\text{CO}_2$ と同様のT型平面構造( $C_{2v}$ )をとると仮定でき, 構造から慣性モーメントテンソルを計算し, 基底状態の回転定数 $A''$ ,  $B''$ ,  $C''$ を予測した。励起状態の回転定数 $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ は, Ne  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ の回転定数 $A$ から予測した。 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ , Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のバンドオリジン  $\nu_0$ からNe  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の  $\nu_0$ を予測し, WatsonのS reduction/ハミルトニアンを用いてスペクトルを予想した。予想したスペクトルを実測スペクトルと

比較すると、差がみられたので実測を再現するように試行錯誤的に分子定数を変化させて計算スペクトルが実測スペクトルをほぼ再現するようにした。この操作を繰り返し、帰属を行った。全測定領域で同様の方法により帰属を行い、最終的に 63 本のピークを帰属し、再び Watson の S reduction / ハミルトニアンを用いて最小二乗法により、Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  の分子定数を決めた。結果を Table. 1. に示す (残差:  $1 = 0.0007 \text{ cm}^{-1}$ )。遠心力歪定数  $D_J, D_{JK}$  は Ne  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  の値 ( $D_J = 0.0589 \text{ MHz}$ ,  $D_{JK} = 2.631 \text{ MHz}^2$ ) に近くなり、Ne  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  では報告のない  $D_K$  を決めることができた。また、得られた回転定数より導かれる振動平均構造パラメータは、基底状態では Ne C 距離  $R'' = 3.2852(7)$ , NeCO 角度  $\alpha'' = 81.88(4)^\circ$  となり、励起状態では  $R' = 3.2896(8)$ ,  $\alpha' = 81.95(3)^\circ$  となった。この角度  $\alpha$  は、T 型平衡構造 ( $C_{2v}$ ) での  $\alpha = 90^\circ$  からの零点変角振動波動関数の広がりによるものである。つまり、波動関数が基底状態では  $16.28^\circ$ 、励起状態では  $16.10^\circ$  広がっていることになる。

<バンドオリジンのシフト>  $\text{CO}_2$  のバンドオリジンは、錯体形成で Rg の影響によりシフトする。シフト  $\nu_0$  に対する  $^{16}\text{O} \text{ } ^{18}\text{O}$  同位体効果の比較として、Rg  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , Rg  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  それぞれの  $\nu_0$  を Table. 2. に示した。 $\nu_0(^{18}\text{O})$  は  $\nu_0(^{16}\text{O})$  と同様に Ar  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ , Kr  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ , Xe  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  では

Table. 1. Ne- $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  の分子定数

|                          |                |
|--------------------------|----------------|
| $\nu_0 / \text{cm}^{-1}$ | 2314.19195(19) |
| $A' / \text{MHz}$        | 10618.1(22)    |
| $B'$                     | 3363.77(83)    |
| $C'$                     | 2505.27(94)    |
| $A''$                    | 10707.0(27)    |
| $B''$                    | 3366.84(90)    |
| $C''$                    | 2515.25(86)    |
| $D_J$                    | 0.0322(87)     |
| $D_{JK}$                 | 2.401(45)      |
| $D_K$                    | -1.88(16)      |

Table. 2. Rg- $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , Rg- $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  のバンドオリジンのシフト

|   | Ne $\text{CO}_2$ | Ar $\text{CO}_2$ | Kr $\text{CO}_2$ | Xe $\text{CO}_2$ |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\nu_0(^{16}\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ | 0.1363(1)        | -0.4701(1)       | -0.8841(1)       | -1.4713(1)       |
| $\nu_0(^{18}\text{O}) / \text{cm}^{-1}$ | 0.1432(2)        | -0.4567(3)       | -0.8651(3)       | -1.4515(1)       |

red シフト, Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  では blue シフトになった。これまでの報告と同様にシフト比 ( $\nu_0(^{18}\text{O}) / \nu_0(^{16}\text{O})$ ) を考えると, Xe から Ne の方向に直線的に小さくなると予想してきたが, これまでとは逆に Ne  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  では変則的に大きくなるのがわかり (Fig. 2.), 予想とは違った。そこで今回, 新しい比較として  $^{16}\text{O} \text{ } ^{18}\text{O}$  同位体効果によるシフト差 ( $\nu_0(^{18}\text{O}) - \nu_0(^{16}\text{O})$ ) を調べたところ, シフト差は滑らかに変化することがわかり, シフトそのものの方向 (red/blue) に関係なく正の値, つまり, Rg  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  の  $\nu_0$  は Rg  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  の  $\nu_0$  より常に高波数側になることがわかった。さらに Fig. 2. を見るとシフト差は Ne から Xe になるにつれ, 一定値に収束するように見える。

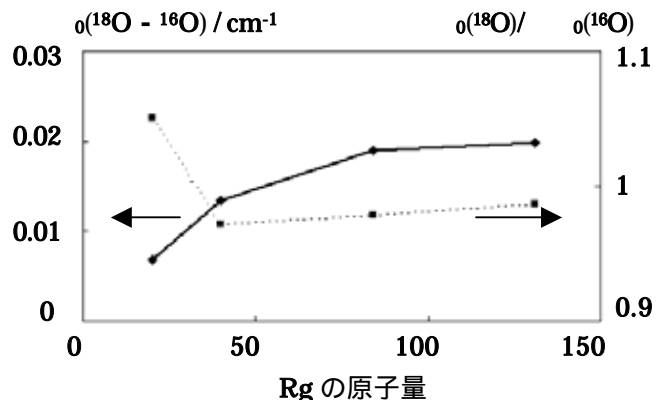


Fig. 2. シフト比 (破線 誤差  $\sim 0.001$ ) とシフト差 (実線 誤差  $\sim 0.0003 \text{ cm}^{-1}$ ) の Rg の原子量依存性

### 参考文献

- 1) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc., **85**, 13 (1988).
- 2) Y. Ozaki et al., Chem. Phys. Lett. **335**, 188 (2001).
- 3) 紺野ら, 分子構造総合討論会 広島 (2004) 1P050.
- 4) 福田ら, 日本化学会第 85 回春季年会 横浜 (2005) 1G2 - 12.