

## 希ガス - CO<sub>2</sub> van der Waals錯体の構造の同位体効果

(城西大理) 山口 横也, 紺野 東一, 尾崎 裕

**序** 希ガス(Rg=Ne, Ar, Kr, Xe)と<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>のvan der Waals錯体の高分解能赤外分光はRandall等によって報告されており<sup>1)</sup>、一方我々はこれまで<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>の同位体種である<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>のvan der Waals錯体Rg-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>(Rg=Ne, Ar, Kr, Xe)について<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>反対称伸縮振動( <sub>3</sub>)領域の赤外スペクトルを報告した。<sup>2-4)</sup> しかし、Ar-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>のみ、ホールノズルとロックインアンプを用いたパルスジェットダイオードレーザー分光法による測定であるため、今回Ar-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>についても他のRg-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>と同様にスリットノズルと直流増幅法を用いて再測定を行い、分子定数を再決定し、4種のRg-CO<sub>2</sub>錯体の構造の同位体効果について比較、検討したので報告する。

**実験** Ar-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の実験では、光源に2315 cm<sup>-1</sup>付近で発振するPb塩液体窒素冷却赤外ダイオードレーザー(Laser components)を用いた。ノズルにはスリット型(12.5×0.2 mm<sup>2</sup>)パルスノズルを使用した。<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>(0.3%)+Ar(40%)+Ne(59.7%)の混合ガスを背圧1 atmで真空チャンバ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。真空容器からの赤外光を液体窒素冷却InSb(Judson)検出器で検出し、信号を直流増幅して<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の反対称伸縮振動( <sub>3</sub>)領域である波数2310.5 - 2317.5 cm<sup>-1</sup>のスペクトルを得た。測定中、光源真空チャンバー-検出器の光路中に存在する大気中のCO<sub>2</sub>の影響は乾燥窒素ガスパージにより取り除いた。

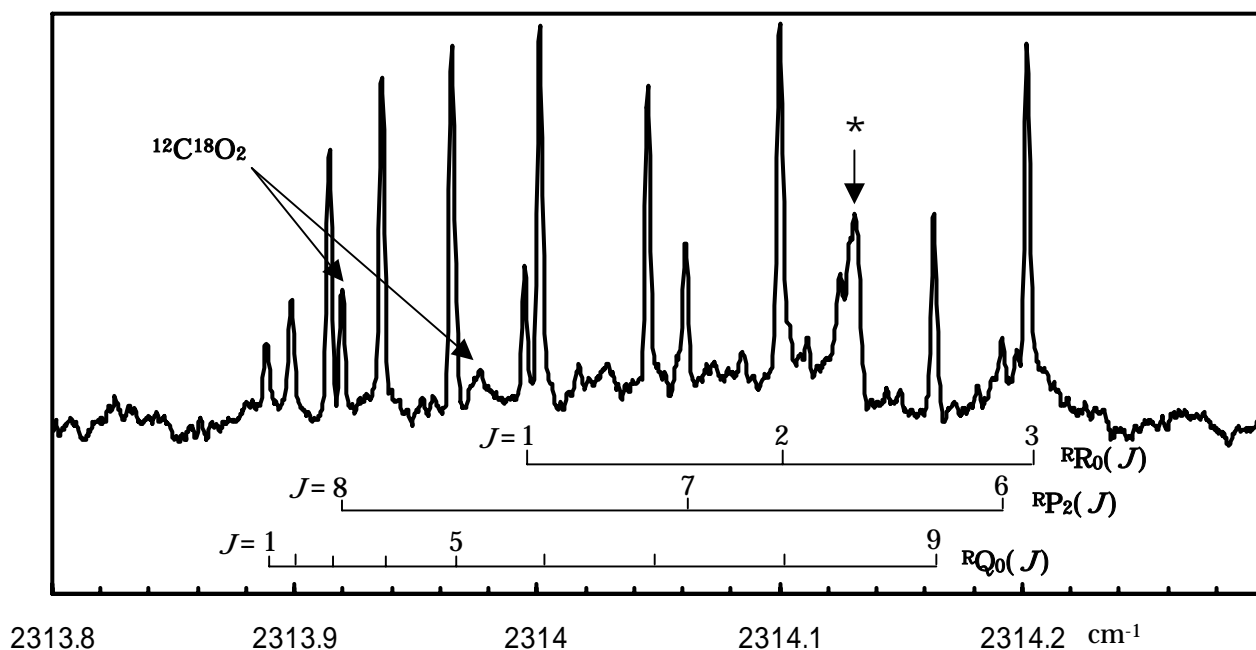


図1 Ar-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>のRQ<sub>0</sub>枝付近のスペクトル

**結果と考察** 図1に測定されたAr-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>のスペクトルの一例を示す。図中の<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>モノマーのピークは横軸の波数校正に用いた。( <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> )<sub>2</sub>ダイマーのピークはかなり弱く、Ne-<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>のピークは観測されなかった。図中の\*は未帰属ピークであり、現在検討中である。

Ar  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ のスペクトルを以前報告したパラメーター<sup>2)</sup>を用いて計算し、実測スペクトルと比較して帰属を行った。最終的に 132 本のスペクトル線を帰属し、WatsonのS reductionハミルトニアンを用いた最小二乗fitによりAr  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の分子定数を決定した。得られた分子定数を表 1 に示す(残差:  $\sigma = 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ )。帰属したスペクトル線は以前の報告<sup>2)</sup> より 73 本増え、新たに遠心力歪定数が決まり、誤差も約 1/2 になった。

Ar  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の  $\theta_0$ は、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の  $\theta_0$ から  $0.45694 \text{ cm}^{-1}$ だけ redシフトしていた。振動平均構造でのAr-C距離  $R$  とArCO角  $\theta$  は、以下の式を用いて計算した。

$$R = \sqrt{\frac{k}{\mu} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{b_{\text{CO}_2}} \right)} \quad \sin \theta = \frac{b_{\text{CO}_2}}{A} \sqrt{\frac{C - A}{C - b_{\text{CO}_2}}}$$

ここで  $b_{\text{CO}_2}$  は  $\text{CO}_2$  モノマーの回転定数、 $\mu$  は Ar と  $\text{CO}_2$  との換算質量、 $k$  は変換係数 ( $= 505379 \text{ MHz u}^2$ ) である。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ーは、基底状態では  $R = 3.4999(4)$ 、 $\theta = 83.32(2)^\circ$  となり、励起状態では  $R = 3.5011(4)$ 、 $\theta = 83.36(2)^\circ$  となった。この角度  $\theta$  は、T型平衡構造 ( $C_{2v}$ ) での  $\theta = 90^\circ$  からの零点変角振動波動関数の広がりを見せている。つまり、波動関数が基底状態では全幅で  $13.36^\circ$ 、励起状態では  $13.28^\circ$  で広がっていることになる。

Rg  $\text{CO}_2$ の振動平均構造の同位体効果を比較するため、Rg  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  と Rg  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  の基底と励起状態における  $R$ 、 $R'$ 、 $R''$  の差をそれぞれ  $\Delta R$ 、 $\Delta R'$ 、 $\Delta R''$  として求め、それを図 2 に示した。どの Rg も  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  より  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  と錯体形成した方が  $R$ 、 $R''$  は短くなり、 $R'$  は大きくなっている。これは van der Waals 分子間振動の波動関数の広がり同位体効果によるものである。Ar、Kr、Xe  $\text{CO}_2$  の  $R$  と  $R''$  はどちらもほぼ近い値であったが、Ne  $\text{CO}_2$  では他の希ガス錯体と比べ、変則的な値を示した。これは、Ne が他の希ガスよりも軽いため Ne  $\text{CO}_2$  の van der Waals 振動波動関数が特に広がっているためであると考えられる。

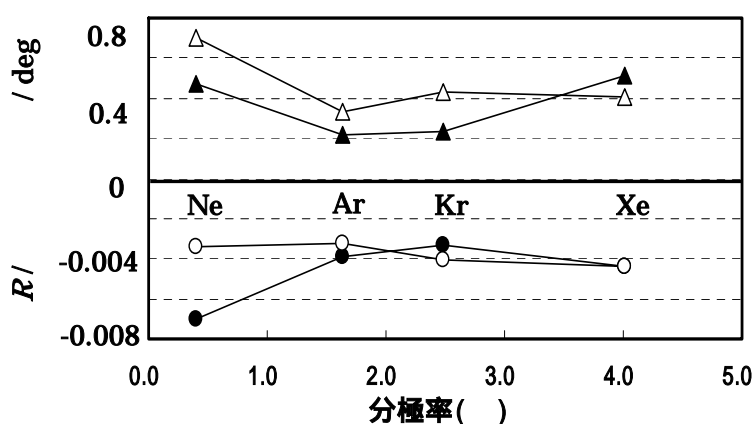


図 2 励起状態の  $\Delta R'$  (▲)、(△)、基底状態の  $\Delta R''$  (○)、(●) と希ガスの分極率との関係

### 参考文献

- 1) Randall et al., Faraday Discuss. Chem. Soc., **85**, 13 (1988).
- 2) Ozaki et al., Chem. Phys. Lett. **335**, 188 (2001).
- 3) Konno et al., Chem. Phys. Lett. **414**, 331 (2005).
- 4) Konno et al., Chem. Phys. Lett. **421**, 421 (2006).

表 1 Ar  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ の分子定数

$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	2313.59186(11)
$A' / \text{MHz}$	10571.6(10)
$B'$	1902.48(31)
$C'$	1600.73(31)
$A''$	10486.4(10)
$B''$	1902.15(31)
$C''$	1597.85(30)
$D_J$	0.0165(10)
$D_{JK}$	0.311(14)
$D_K$	-0.292(48)