

ノート

$T_2^{18}O$ の ν_3 領域の振動一回転スペクトルの解析

土田 雅昭・金坂 績・川井 清保

富山市五福3190
富山大学理学部

Analysis of Rotation-Vibration Spectrum of ν_3 of $T_2^{18}O$

Masaaki Tsuchida, Isao Kanesaka and Kiyoyasu Kawai

Faculty of Science, Toyama University, Gofuku, Toyama 930, JAPAN
(Received December 24, 1983)

Abstract

The rotation-vibration spectrum of ν_3 of $T_2^{18}O$ was analyzed on the basis of a rigid rotor approximation. The band constants used for the ground state (I. Kanesaka et al., *J. Mol. Spectrosc.*, in press) were in cm^{-1} : $A''=10.952$, $B''=4.863$ and $C''=3.315$. Those obtained were: $\nu_0=2346.68(11)$, $A'=10.497(6)$, $B'=4.628(10)$ and $C'=3.197(9)$. The r_0 structures derived from the rotational constants of A' and B' are: $r'=0.9794$ (Å) and $\alpha'=105.00$ (°). The inertia defect, 0.041×10^{-40} g·cm², was found to be consistent with that from a vibrational analysis.

トリチウム水の振動スペクトルや分子構造は、 $T_2^{16}O$ では赤外^{1,2)}およびマイクロ波分光法^{3,4)}により研究されている。また、著者らは、 $T_2^{18}O$ の赤外スペクトルを測定し、その基本振動数および ν_2 のバンド定数について報告^{5,6)}してきた。

一方、 ν_1 , ν_3 領域は、双方のバンドが重なってくるため、スペクトルは非常に複雑である。このため、 $T_2^{16}O$ では ν_3 ²⁾, $T_2^{18}O$ では ν_1 ⁶⁾, ν_3 ⁶⁾ の基本振動数のみが報告されている。本研究では、 $T_2^{18}O$ の ν_1 , ν_3 領域の赤外スペクトルを測定し、強度の強い ν_3 の回転構造を、剛体近似により解析する。

$T_2^{18}O$ は、4Ci の T_2 と過剰の $^{18}O_2$ (99.9%) を白金黒を触媒とし得た。赤外セル内のガス圧は、約 3 cm Hg である。測定は、JASCO-IRA-3 型分光光度計を用い、2500~2100 cm^{-1} を、分解能 0.5 cm^{-1} で行なった。また、この領域では、空気中の CO_2 の影響が強く現

われるため、窒素雰囲気中で測定した。なお、測定温度は、約 80°C である。波数補正は、 $\text{HBr}^{7)}$ と $\text{CO}_2^{8)}$ のバンドにより行ない、波数精度は、 $\pm 0.3\text{ cm}^{-1}$ である。

実測スペクトルを図 1-a に、実測振動数を表 1 に示す。

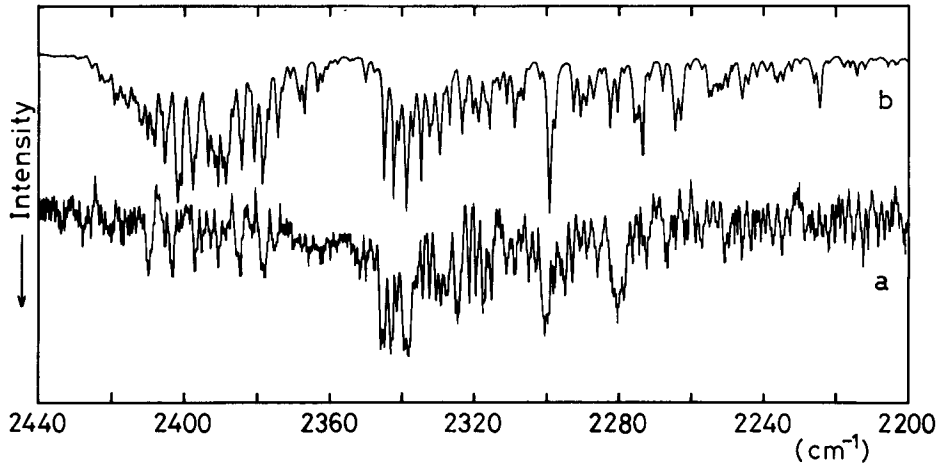


Fig. 1. The observed (a) and calculated (b) spectra of ν_3 of T_2^{18}O . The ν_1 bands overlap with ν_3 ones in the lower frequency region. Vapor pressure of T_2^{18}O used was *ca.* 3 cmHg and the spectrum was measured at 80°C .

ν_3 は、A形バンドに属するため、Q枝は、バンドセンター付近 ($\nu_0 = 2346\text{ cm}^{-1}$) に、かなりの強度で観測されるはずである。従って、図 1-a の $2300 \sim 2350\text{ cm}^{-1}$ 付近の比較的強度の強いバンドはQ枝に対応しているとみなせる。しかし、これらのバンドは、 2346 cm^{-1} 以下のP枝側に広がっていることがわかる。このことは、振動励起状態 ($v=1$) の回転定数、特に A' が、振動基底状態 ($v=0$) のものより小さいことを示している。また、R枝側の実測バンドの数は少ないが、P枝側では、かなり低波数側までバンドが現われている。このような低波数側の複雑な構造は、 ν_3 と ν_1 の重なりによるためである。

解析にあたり、振動基底状態の回転定数は、 ν_2 の解析で得た値⁶⁾をそのまま用いることにした。一方、振動励起状態の回転定数は、試行錯誤法により、実測スペクトルが計算スペクトルとほぼ一致するまで検討し、次いで、エネルギー準位 $0 \leq J \leq 6$ を用い、最小二乗法により調整した。表 1 には、計算値およびその帰属を、表 2 には、得られたバンド定数を示す。なお、表 2 中のかっこ内の数値は、標準偏差である。また、表 2 のバンド定数とエネルギー準位 $0 \leq J \leq 17$ を用いて計算したスペクトルを 図 1-b に示す。

図 1-b において、 J が 6 以下の P, Q, R 枝は、 $2285 \sim 2391\text{ cm}^{-1}$ に集中している。この領域の、実測と計算スペクトルの一致がよいこと、また、表 1 に見られる一致より、本解析が妥当であることがわかる。なお、表 1 のアスタリスクのついたバンドは、最小二乗法に用いたものである。

一方、 2324.1 , 2396.8 , 2402.8 cm^{-1} などの実測バンドは、計算値とのずれが大きい。これは、剛体近似により解析を行なう場合、高エネルギー準位間の遷移ほど、遠心力ひずみ

T₂¹⁶O の ν_3 領域の振動-回転スペクトルの解析

などによる影響が大きいためである。従って、これらのバンドの帰属も妥当なものと考えられる。

表2において、 ν_0 は、非調和定数⁹⁾から推定された基本振動数 ($\nu_0=2346 \text{ cm}^{-1}$ ⁶⁾) とほぼ一致する。慣性欠損(Δ)は、振動解析により得られるコリオリ結合定数(ζ)を用い、次式¹⁰⁾より推定することができる。

$$\begin{aligned} \Delta_{vib} = & \frac{h}{\pi^2} \left[\left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \frac{-\nu_3^2}{\nu_1(\nu_1^2 - \nu_3^2)} (\zeta_{13}^c)^2 \right. \\ & + \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \frac{-\nu_3^2}{\nu_2(\nu_2^2 - \nu_3^2)} (\zeta_{23}^c)^2 + \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \\ & \left. \times \left\{ \frac{-\nu_1^2}{\nu_3(\nu_3^2 - \nu_1^2)} (\zeta_{13}^c)^2 + \frac{-\nu_2^2}{\nu_3(\nu_3^2 - \nu_2^2)} (\zeta_{23}^c)^2 \right\} \right] \dots (1 a) \end{aligned}$$

$$(\zeta_{13}^c)^2 + (\zeta_{23}^c)^2 = 1 \quad \dots (1 b)$$

ここで、 v_1 は振動量子数、 h はプランク定数、 ν_1 は基本振動数である。(1)式で、 $\nu_1=2228$ ⁶⁾、 $\nu_2=985.87$ ⁶⁾、 $\nu_3=2346.68 \text{ cm}^{-1}$ および、 $(\zeta_{13}^c)^2=0.0474$ ⁶⁾ を用いると、 $\Delta_c'=0.064 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ となる。これは、表2の回転定数 A', B', C' から得られる $\Delta_c'=0.041 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ と、かなりよく一致している。

表2には、回転定数 A, B から導かれる分子構造 (r : O-T 間の距離、 α : $\angle \text{TOT}$) も示す。振動基底、励起両状態での値を比較すると、振動励起状態で距離がかなりのび、角度がわずかに広がっている。これらの結果は、O-T 結合の非調和性が大きいことを示している。

本研究では、振動基底状態の回転定数を、 ν_2 で得られた値を用いて行なった。その結果、 ν_3 の解析において妥当な結果を得ることができた。このことは、 ν_2 領域で行なった解析の妥当性を示している。一方、不純物(H, ¹⁶O など)の混入も検討してみたが、今回の解析からもそれらの量は、無視できることがわかった。

Table 1. The observed and calculated frequencies (cm^{-1}) and their assignments of ν_3 of T_2^{18}O

Obs.	Calc.	Assign.	
		J'_τ	J''_τ
2409.7	2410.09	11 ₋₄	10 ₋₃
	2409.86	11 ₋₆	10 ₋₅
	2409.80	10 ₋₆	9 ₋₅
2405.1	2405.18	11 ₋₁₀	10 ₋₉
	2404.85	10 ₋₈	9 ₋₇
2402.8	2401.48	9 ₋₇	8 ₋₆
	2401.38	10 ₋₁₀	9 ₋₉
	2401.35	10 ₋₉	9 ₋₈
2396.8	2401.17	9 ₋₂	8 ₋₁
	2397.88	8 ₋₆	7 ₋₅
	2397.30	8 ₋₃	7 ₋₂
2392.7	2397.28	9 ₋₈	8 ₋₇
	2393.37	8 ₂	7 ₃
	2393.09	8 ₋₈	7 ₋₇
2390.4*	2392.95	8 ₋₇	7 ₋₆
	2390.54*	6 ₋₂	5 ₋₁
2384.0*	2390.45	7 ₀	6 ₁
	2383.99*	6 ₋₆	5 ₋₅
	2383.80	5 ₋₃	4 ₋₂
2380.9*	2383.77	5 ₋₁	4 ₀
	2380.66*	5 ₋₂	4 ₋₁
2378.1*	2378.29	5 ₂	4 ₃
	2378.26*	5 ₋₄	4 ₋₃
2366.6*	2377.57	4 ₋₂	3 ₋₁
2349.8*	2366.71*	3 ₋₂	2 ₋₁
2344.6*	2349.81*	2 ₀	2 ₋₁
	2344.73*	2 ₂	2 ₁
2342.2*	2344.55	1 ₀	1 ₁
	2344.24	2 ₁	2 ₂
	2342.19	3 ₀	3 ₁
2338.7*	2342.05	3 ₃	3 ₂
	2342.00*	3 ₂	3 ₃
	2338.66*	4 ₄	4 ₃
2334.3*	2338.65	4 ₃	4 ₄
	2338.35	6 ₀	6 ₋₁
	2334.37*	5 ₅	5 ₄
		5 ₄	5 ₅

to be continued

Table 1. (continued-1)

2332.3*	2332.18*	6 ₄	6 ₃
2330.5	2331.64	7 ₀	7 ₁
	2331.29	1 ₀	2 ₋₁
2329.2*	2329.18*	6 ₆	6 ₅
2327.4	2326.69	8 ₂	8 ₁
	2326.63	7 ₄	7 ₅
2324.1	2323.08	7 ₆	7 ₇
2321.2	2320.16	8 ₆	8 ₅
2318.9*	2318.94	2 ₂	3 ₁
	2318.48*	2 ₀	3 ₋₁
2317.3			
2315.1*	2315.47*	3 ₋₂	4 ₋₃
2310.9*	2310.93*	3 ₀	4 ₋₁
2308.5*	2308.87*	3 ₂	4 ₁
	2308.75	3 ₋₁	4 ₋₂
2306.6*	2306.46*	4 ₋₄	5 ₋₅
2304.9			
2303.2			
2299.5*	2299.14*	5 ₋₄	6 ₋₅
	2299.04	4 ₋₂	5 ₋₃
2294.8			
2292.7*	2292.42*	5 ₋₂	6 ₋₃
2288.6*	2288.88*	5 ₀	6 ₋₁

 Table 2. The band constants (cm^{-1}) of ν_3 of T_2^{18}O

v	ν_0	
		2346.68(11)
0	A''	10.952
	B''	4.863
	C''	3.315
	$\Delta''^{(a)}$	0.132
	$r''(\text{\AA})$	0.9567
	$\alpha''(^{\circ})$	104.81
1	A'	10.497(6)
	B'	4.628(10)
	C'	3.197(9)
	$\Delta'^{(a)}$	0.041
	$r'(\text{\AA})$	0.9794
	$\alpha'(^{\circ})$	105.00

^{a)} $10^{-40}\text{g}\cdot\text{cm}^2$.

References

- 1) R.A.Carpenter, N. M. Gailar, H.W. Morgan, and P. A. Staats, *J. Mol. Spectrosc.*, **44**, 197 (1972).
- 2) P. A. Staats, H. W. Morgan, and J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **24**, 916 (1956).
- 3) F. C. De Lucia, P. Helminger, W. Gordy, H. W. Morgan, and P. A. Staats, *Phys. Rev.*, **8**, 2785 (1973).
- 4) P. Helminger, F. C. De Lucia, W. Gordy, P. A. Staats, and W. H. Morgan, *Phys. Rev.*, **10**, 1072 (1974).
- 5) 金坂 績, 土田雅昭, 川井清保, 竹内豊三郎, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **2**, 27 (1982).
- 6) I. Kanesaka, M. Tsuchida, K. Kawai, and T. Takeuchi, *J. Mol. Spectrosc.*, in press.
- 7) D. H. Rank, U. Fink, and T. A. Wiggins, *J. Mol. Spectrosc.*, **18**, 170 (1965).
- 8) R. Oberly, K. N. Rao, Y. H. Hahn, and T. K. Mucubbin, Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, **25**, 138 (1968).
- 9) G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules," Van Nostrand, Princeton (1945).
- 10) H. Hayashi, "Kozo Kagaku II," Asakura Syoten, Tokyo (1972).