

(城西大・理)

紺野東一、福田真一、尾崎裕

【序】N₂と¹²C¹⁶O₂とのvan der Waals 錯体N₂ - ¹²C¹⁶O₂の高分解能赤外分光はWalsh等¹⁾により成されているが、その同位体種であるN₂ - ¹²C¹⁸O₂の高分解能赤外スペクトルの報告は未だない。以前から我々は、モノマー¹²C¹⁸O₂の₃band(反対称伸縮)領域においてそのvan der Waals 錯体、Ar - ¹²C¹⁸O₂²⁾, (¹²C¹⁸O₂)₂³⁾, Kr - ¹²C¹⁸O₂⁴⁾, およびXe - ¹²C¹⁸O₂⁵⁾のパルスジェットダイオードレーザー分光を行い、分子内と分子間ポテンシャルに及ぼす¹⁶O-¹⁸O同位体効果を明らかにして来た。

今回、我々は同様の目的で、N₂ - ¹²C¹⁸O₂の高分解能赤外振動回転スペクトルをモノマー¹²C¹⁸O₂の₃振動モードに対応する2311~2316cm⁻¹領域で測定し、同位体効果を得たので報告する。

【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(12.5×0.2mm²)のものをを用い、8msの開放時間、1Hzで動作させた。

¹²C¹⁸O₂(0.5%) + N₂(5%) + Ne(94.5%)の混合試料ガスを背圧1atmでスリットノズルから真空チャンバー内へ押し出してN₂-¹²C¹⁸O₂を生成させた。吸収スペクトルの観測を2311-2316cm⁻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¹²C¹⁶O₂⁶⁾と¹²C¹⁸O₂⁷⁾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。

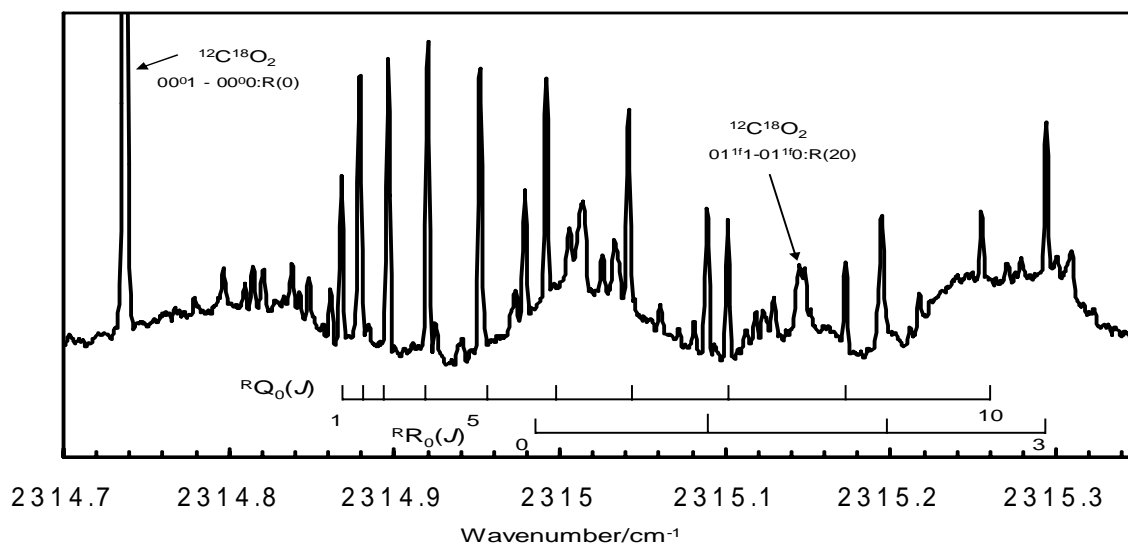


Fig.1 The RQ₀(J) and RR₀(J) branches of N₂ - ¹²C¹⁸O₂

【結果と考察】Fig. 1 に示したように、Rg(希ガス)-CO₂のような近対称偏長コマに特徴的な^RQ₀(J)と^RR₀(J)枝が2315cm⁻¹近傍に明らかに見られた。

N₂-¹²C¹⁸O₂もN₂-¹²C¹⁶O₂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, N₂-¹²C¹⁶O₂のバンドオリジンからN₂-¹²C¹⁸O₂のバンドオリジンを見積もった後、Watson S-reduction⁸⁾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N₂-¹²C¹⁸O₂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N₂-¹²C¹⁸O₂の 81 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-reduction⁸⁾ハミルトニアンを用いた最小 2 乗fitによりN₂-¹²C¹⁸O₂に対する分子定数を求め、N₂-¹²C¹⁶O₂の値と一緒にTable 1 に示した。遠心力歪定数D_J, D_{JK}, D_Kの値は基底、励起状態とも同じ値を取るようにfitした。Fitの標準偏差は4.5×10⁻⁴ cm⁻¹(1)であった。

N₂分子の重心とCO₂分子のC原子との分子間結合距離(R)及びこの結合軸とO-C-O軸とが成す角()を求め、90°からのずれ角、すなわち、(90° -)としてN₂-¹²C¹⁶O₂の値と共にTable 2 に示した。N₂-¹²C¹⁸O₂に対する基底状態の結合距離(R ")と励起状態の結合距離(R)は共にN₂-¹²C¹⁶O₂における対応する値よりも短く、また、両方の状態に対する90°からのずれ角も共に小さくなった。

¹²C¹⁶O₂の₃振動モードに対応した¹²C¹⁶O₂とN₂-¹²C¹⁶O₂との間のバンドオリジンのシフトは0.48457(9)cm⁻¹であるのに対して、¹²C¹⁸O₂とN₂-¹²C¹⁸O₂との間のそれは0.5257(1)cm⁻¹となり、¹²C¹⁸O₂とN₂-¹²C¹⁸O₂との間のシフト量の方が0.0404(1)cm⁻¹大きくなった。同様な比較において、このシフト量の差は典型的なT型構造をとるRg-CO₂におけるNe-CO₂⁹⁾の6倍、Xe-CO₂の2倍もの大きさとなった。

Table 1 Molecular constants for N₂-CO₂

	N ₂ - ¹² C ¹⁸ O ₂	N ₂ - ¹² C ¹⁶ O ₂ ¹⁾
ν_0/cm^{-1}	2314.57379(10)	2349.627846(94)
A "/MHz	10547.4(13)	11885.3(11)
B "	1999.31(40)	2063.18(34)
C "	1668.20(40)	1743.21(43)
A	10464.8(11)	11793.06(91)
B	1997.93(39)	2061.13(26)
C	1664.74(38)	1740.27(29)
D _J /kHz	9.2(18)	4.2(24)
D _{JK}	465(16)	557(32)
D _K	-665(80)	-

¹⁾ Ref. (1)

Table 2 Comparison of effective structural parameters

	N ₂ - ¹² C ¹⁸ O ₂	N ₂ - ¹² C ¹⁶ O ₂ ¹⁾
R "/	3.7288(5)	3.7317(6)
(90° - ") /deg	6.85(3)	7.20(2)
R /	3.7301(5)	3.7322(4)
(90° -) /deg	6.86(2)	7.23(2)

¹⁾ Ref. (1)

<References> 1)Walsh et al., J. Mol. Struct. **189**, 111(1988). 2)Ozaki et al., CPL **335**, 188(2001). 3)Konno et al., CPL **394**, 198(2004). 4)紺野ら、分子構造総合討論会 2004、1P050(広島). 5)福田ら、日本化学会第 85 春季年会、1G2-12(2005). 6)G. Guelachvili, K.N. Rao, Handbook of Infrared Standards, Academic Press, New York, 1986. 7)Baillly et al., JMS **105**, 215(1984). 8)Watson, JCP, **48**, 4517(1968). 9)福田ら、分子構造総合討論会 2005、1P131(東京).