

2P065

## N<sub>2</sub> - C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O 錯体の赤外ダイオードレーザー分光

(城西大理) 桑垣 貴之, 紺野 東一, 尾崎 裕

**【序】** 最近、希ガス - CO<sub>2</sub> van der Waals 錯体の量子化学計算が行われ、分子間ポテンシャルや錯体形成によるCO<sub>2</sub>の振動バンドオリジンのシフトが求められ、実験値とかなりよい一致が報告されている。<sup>1,2)</sup> このような比較において、ノーマル種C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>の希ガス錯体のスペクトルだけでなく、同位体種のスペクトルも有用である。我々は以前、希ガス - CO<sub>2</sub>錯体に次いで基本的な錯体であるN<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>の同位体種であるN<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の測定を行って、分子定数をN<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>3)</sup>と比較した結果を報告した。<sup>4)</sup> 本研究では、N<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>の分子間ポテンシャルに対するより詳しい情報を得るため、同位体種N<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oを用いて<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの反対称伸縮振動領域の赤外ダイオードレーザー分光を行ったので報告する。

**【実験】** 光源には 2332 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>と<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>の1 : 1の混合ガスを液体窒素温度でモレキュラーシーブにトラップした後、約150に加熱して同位体交換により生成した<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oを含むCO<sub>2</sub>気体を得た。このCO<sub>2</sub>気体2.0%に対し、N<sub>2</sub>を20%、キャリアーガスとしてNeを78.0%加えた混合ガスを背圧1 atmで真空チャンバー内に噴出させて錯体を生成した。レーザーからの赤外光をノズル下流に設置したミラーで多重反射(10往復)させ、取り出した赤外光を液体窒素冷却InSb検出器(Judson)で検出した。信号を直流増幅して<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの反対称伸縮振動( <sub>3</sub>)領域である2331.65 ~ 2333.15 cm<sup>-1</sup>のスペクトルを得た。測定中、光源から真空チャンバーまでの光路中に存在する大気中のCO<sub>2</sub>の影響は乾

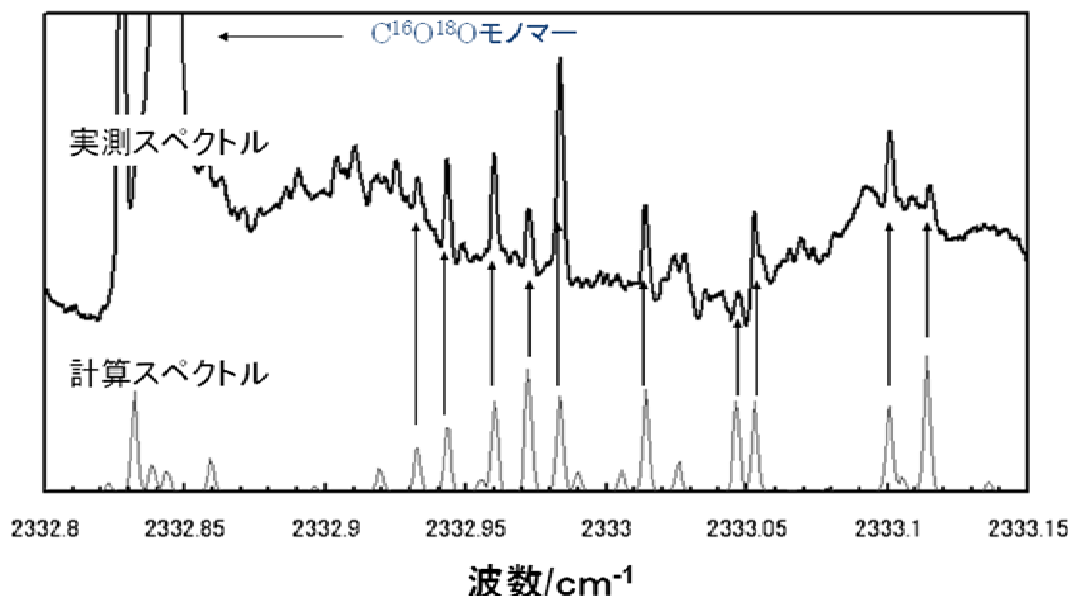


図1 実測スペクトル(上)とN<sub>2</sub> - <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの計算スペクトル(下)。

燥室素ガスパーズにより取り除いた。

**結果と考察** 図 1 に測定された  $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$  のスペクトルの一例を示す。図中の  $^{12}C^{16}O_2$  モノマーのピークは横軸の波数校正に用いた。  $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$  のスペクトルは、  $N_2 - ^{12}C^{16}O_2$ <sup>3)</sup> や  $N_2 - ^{12}C^{18}O_2$ <sup>4)</sup> の構造から推定した分子定数を用いて計算し、実測スペクトルと比較して帰属を行った。 22 本 ( $K_a:1\ 0$  が 9 本、  $K_a:0\ 1$  が 7 本、  $K_a:2\ 1$  が 5 本、  $K_a:2\ 3$  が 1 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 により分子定数を決定した (表 1)。残差は  $1 = 0.0005\text{ cm}^{-1}$  であった。表 1 の定数を用いて計算したスペクトルを図 1 に示した。実測と計算のスペクトルを比べた結果、  $CO_2$  ダイマーや  $Ne - CO_2$  のピークは観測されていないことがわかった。

$N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$  の  $\nu_0$  は、  $^{12}C^{16}O^{18}O$  モノマーの  $\nu_0$  から  $0.5060(2)\text{ cm}^{-1}$  だけ blue シフトしていた。この値は、  $N_2 - ^{12}C^{16}O_2$  の  $0.4846\text{ cm}^{-1}$ <sup>3)</sup> と  $N_2 - ^{12}C^{18}O_2$  の  $0.5250\text{ cm}^{-1}$ <sup>4)</sup> の平均値  $0.5048\text{ cm}^{-1}$  に極めて近い。

振動平均構造での  $N_2$  の重心 - C 距離  $R$  と  $N_2$  の重心 - C - O 角  $\theta$  を、以下の式を用いて計算した。

$$R = \sqrt{\frac{k}{\mu} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{b_{CO_2}} - \frac{1}{b_{N_2}} \right)} \quad \sin \theta \approx \frac{b_{CO_2}}{A}$$

ここで  $b_{CO_2}$ 、  $b_{N_2}$  は  $CO_2$  と  $N_2$  モノマーの回転定数、  $\mu$  は  $N_2$  と  $CO_2$  との換算質量、  $k$  は変換係数 ( $= 505379\text{ MHz u}$ ) である。結果を  $N_2 - CO_2$  の他の同位体種と比較したものを表 2 に示した。

ここで  $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$  の  $R$  と  $\theta$  はかなり  $N_2 - ^{12}C^{16}O_2$  と  $N_2 - ^{12}C^{18}O_2$  の値の平均値からずれている。これは錯体内で  $N_2$  が回転の自由度をもち、その結果、

振動平均構造に不規則性が現れた可能性がある。現在、Gaussian を用いた量子化学計算を行い、  $N_2 - CO_2$  のポテンシャルが  $N_2$  の回転でどの程度変化するかを調べて、  $N_2$  の回転の構造への影響を評価する方法を検討している。

### 参考文献

- 1) Ran et al., J. Chem. Phys. **126**, 204304 (2007). 2) Cui et al., J. Chem. Phys. **130**, 224311 (2009). 3) Walsh et al., J. Mol. Struct. **189**, 111 (1988). 4) Konno et. al., to be published.

表 1  $N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$  の分子定数

$\nu_0 / \text{cm}^{-1}$	2332.61875(23)
$A' / \text{MHz}$	11115.8(68)
$B'$	2026.2(15)
$C'$	1698.8(16)
$A''$	11195.7(31)
$B''$	2027.8(18)
$C''$	1702.5(10)
$D_J$	[0.0067]
$D_{JK}$	[0.511]
$D_K$	[-0.665]

[ ]内は文献 4 の値に固定した

表 2  $N_2 - CO_2$  の振動平均構造

	$N_2 - ^{12}C^{16}O_2$ <sup>1)</sup>	$N_2 - ^{12}C^{16}O^{18}O$	$N_2 - ^{12}C^{18}O_2$ <sup>4)</sup>
$R''(\text{Å})$	3.7313	3.7311	3.7285
$\theta''(^\circ)$	82.80°	83.18°	83.15°
$R'(\text{Å})$	3.7318	3.7353	3.7298
$\theta'(^\circ)$	82.77°	83.01°	83.14°