

van der Waals 錯体  $N_2-C^{16}O_2$ ,  $-C^{16}O^{18}O$ ,  $-C^{18}O_2$  の構造  
 - $N_2$  の回転を考慮した比較-

(城西大理) ○女屋 敬, 紺野 東一, 尾崎 裕

【序】最近、希ガス- $CO_2$  van der Waals 錯体の分子間ポテンシャルや錯体形成による  $CO_2$  のバンドオリジンのシフトが量子化学計算により求められ、実験値とかなりよく一致することが報告されている。<sup>1)</sup> 希ガス- $CO_2$  錯体の構造で興味深いことは、この錯体は T 型構造をとるが、錯体の回転定数から古典的な構造を求めると希ガス-C-O 角は  $90^\circ$  とならず、この角に関する零点振動の幅だけ  $90^\circ$  より小さくなることである。 $N_2-CO_2$  錯体はかなり希ガス- $CO_2$  錯体と似ており、T 型構造をとり、同様の零点振動幅をもつが、 $N_2$  の錯体内での回転運動が存在するため簡単にはこの幅を比較できない。本研究では、 $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$  の赤外ダイオードレーザー分光を再度行い、分子定数を改善した。量子化学計算により錯体内での  $N_2$  の回転運動を調べ、この効果を差し引くことにより  $N_2-^{12}C^{16}O_2$ 、 $-^{12}C^{16}O^{18}O$ 、 $-^{12}C^{18}O_2$  同位体種の  $N_2-C-O$  角に関する変角振動の零点振動幅を求め、希ガス- $CO_2$  錯体の零点振動幅と比較した。

【 $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$  の分子定数】既に報告した赤外ダイオードレーザーパルスジェット分光装置<sup>2)</sup>を用い、 $^{12}C^{16}O^{18}O$  の反対称伸縮振動( $\nu_3$ )領域  $2331.65\sim 2333.15\text{cm}^{-1}$  で新たに 13 本の  $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$  のピークを帰属した。昨年報告したピーク 22 本<sup>2)</sup>と併せて解析し、表 1 の分子定数を得た。今回誤差は前回の約 2 分の 1 に改善された。

【 $N_2-CO_2$  の振動平均構造】これまで  $N_2-CO_2$  錯体では下の式(1)を用いて近似的に振動平均構造での  $N_2$ (重心)-C-O 角  $\theta$  が計算されている。<sup>2,3)</sup>

$$\sin\theta \approx \sqrt{\frac{b_{CO_2}}{A}} \quad (1)$$

ここで  $A$  は錯体の回転定数、 $b_{CO_2}$  はそれぞれの二酸化炭素同位体種の回転定数である。式(1)の計算では  $N_2$  の回転運動は考慮されていないので、量子化学計算で  $N_2$  の回転運動の影響を見積もった。Gaussian03 を用いて  $N_2-CO_2$  錯体内で  $N_2$  が錯体面内で回転(最安定である  $N_2$  の分子軸が  $CO_2$  の分子軸に直交したときが  $\varphi = 0^\circ$ ) したときのエネルギーを計算した。MP2/6-311+G(3df)を用いて

得られた結果を図 1 に示した。なお、各  $\varphi$  のエネルギーは  $N_2$  の重心と C 間の距離を変化させたときの最小の値である。このポテンシャル上で Numerov 法により 1 次元の波動関数を解いた(図

表 1  $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$  の分子定数

$\nu_0/\text{cm}^{-1}$	2332.61882(23)
$A''/\text{MHz}$	11185.9(24)
$B''$	2025.47(56)
$C''$	1701.87(54)
$A'$	11099.1(25)
$B'$	2023.91(53)
$C'$	1697.41(60)
$D_J$	【0.0067】
$D_{JK}$	【0.511】
$D_K$	【-0.65】

【】内の値は文献 4 の値に固定した

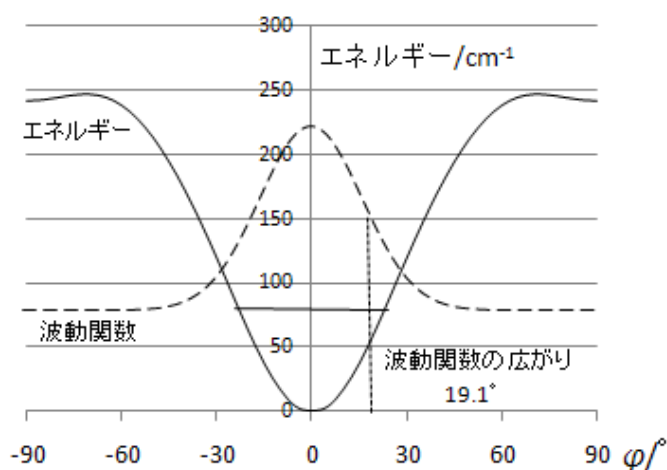


図 1  $N_2$  の回転によるエネルギー変化と基底状態波動関数  $\Psi(\varphi)$ 。

1)。波動関数は半値半幅 19.1° の Gaussian に近く、N<sub>2</sub>がこの零点振動でかなり大きく傾いていることがわかる。回転定数に対する影響を見積もるため、この波動関数での回転定数の期待値を、 $\int \Psi^* A(\varphi) \Psi d\varphi$  から求めた。ここで  $A(\varphi)$  は角度  $\varphi$  での古典的回転定数である。B, Cについても同様の計算を行った。この期待値を  $\varphi=0^\circ$  での回転定数と比較すると、例えば N<sub>2</sub>-<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> の A'' は N<sub>2</sub> の回転により 82.9MHz だけ小さくなることがわかり、B'' は 2.6MHz だけ大きくなることがわかった。逆にいえば、N<sub>2</sub>-<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> の A'' は実験値に 82.9MHz だけ加えれば、N<sub>2</sub> の回転の影響のない、希ガス錯体と比較することのできる回転定数が得られることになる。表 2 にこのようにして得られた回転定数をまとめた。表 2 の値を用いて、希ガス-CO<sub>2</sub> 錯体で用いられている式(2)から  $\theta$  を決定した。

表 2 N<sub>2</sub> の回転の寄与を除いた N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> の回転定数

	N <sub>2</sub> -C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	N <sub>2</sub> -C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>
A'' / MHz	11968.2	11257.1	10617.1
B'' / MHz	2060.56	2023.03	1996.69
C'' / MHz	1743.21	1701.87	1668.20

表 3 N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> の N<sub>2</sub>(重心)-C-O 角の零点振動幅 90° -  $\theta$

	N <sub>2</sub> -C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	N <sub>2</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	N <sub>2</sub> -C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>4)</sup>
式(1)	7.20°	6.60°	6.85°
式(2)	7.86°	7.26°	7.45°

$$\sin\theta = \frac{b_{CO_2}}{A} \sqrt{\frac{C-A}{C-b_{CO_2}}} \quad (2)$$

ここで A と C は N<sub>2</sub> の回転の寄与を除いた回転定数である。3 つの同位体種に対してここで得られた 90° -  $\theta$  と式(1)から求めた 90° -  $\theta$  を表 3 に示す。90° -  $\theta$  が零点振動幅である。N<sub>2</sub> の回転の寄与を除くことにより、全体的に 0.7° 程度大きくなっている。N<sub>2</sub>-C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O の  $\theta$  が N<sub>2</sub>-<sup>16</sup>O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>-C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> の平均からずれている。この不規則性は N<sub>2</sub> の回転とは関係がないことがわかった。

【希ガス-CO<sub>2</sub> 錯体との比較】CO<sub>2</sub> に付加した分子の質量と角度 90° -  $\theta$  の関係を図 2 に示す。式(1)を用いた結果では不規則であったが、今回 N<sub>2</sub> の回転の影響を取り除いた式(2)では、Ne、N<sub>2</sub>、Ar の 90° -  $\theta$  が質量と直線関係にあることが分かった。

【謝辞】 N<sub>2</sub>-C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O の測定と解析において、桑垣 貴之氏、福富 慎也氏、要門 嶺氏に協力いただいたことを感謝します。

【文献】 1)Chen et.al., J. Chem. Phys. 133, 104302 (2010). 2)桑垣ら 第 4 回分子科学討論会 2P072 (2010). 3)Walsh et. al., J. Mole. Struct. 189, 111 (1988). 4)Konno et. al., submitted to J. Mol. Spectrosc. 5)Randall et. al., Faraday Discuss. Chem. Soc., 85,13- (1988).

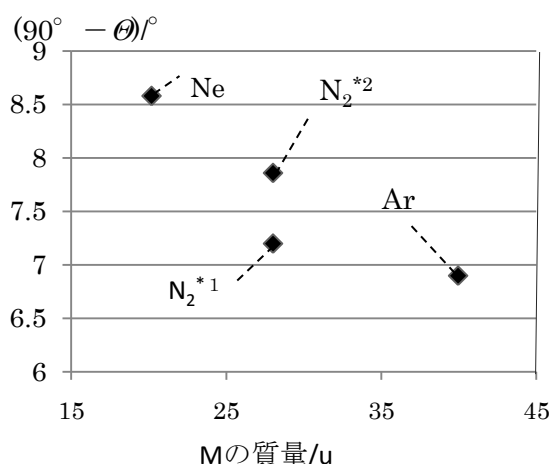


図 2 M(M=Ne,Ar,N<sub>2</sub>)-<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> の M-C-O 角の 0 点振動幅と M の質量の関係。\*1:式(1)を用いた結果。\*2:式(2)を用いた結果。M=Ne,Ar は文献 5 から計算。