

H₂O, CO₂, N₂Oの二量体の相互作用エネルギー Interaction energies of (H₂O)₂, (CO₂)₂, and (N₂O)₂

(¹京大院工, ²国立環境研, ³名大院環境)

○中山智喜¹, 福田久人¹, 上川拓磨¹, 天野達夫¹, 佐藤啓文¹, 榊茂好¹, S. Aloisio¹, 森野勇², 井上元³, 川崎昌博¹

(¹Kyoto Univ., ²NIES, ³Nagoya Univ.) OT. Nakayama¹, H. Fukuda¹, T. Kamikawa¹, T. Amano¹, H. Sato¹, S. Sakaki¹, I. Morino², G. Inoue³, and M. Kawasaki¹

Buffer-gas pressure broadenings for the $\nu_1 + \nu_3$ band of H₂O at 1.3 - 1.4 μm , (3 0⁰ 1)_{III} - (0 0 0) band of CO₂ at 1.6 μm , and 3 ν_3 band of N₂O at 1.5 μm for variety of buffer gases (Ne, Ar, Kr, Xe) were investigated at room temperature with using continuous-wave cavity ring-down spectroscopy. The average interaction energies of (H₂O)₂, (CO₂)₂, and (N₂O)₂ under the room temperature condition were evaluated from the pressure broadening coefficients for rare gases using the Permenter-Seaver's relation [1]. The interaction energies of 1630 \pm 230, 470 \pm 40, and 610 \pm 120 K were determined for (H₂O)₂, (CO₂)₂, and (N₂O)₂, respectively. The results were compared with theoretical calculation [2].

【はじめに】 H₂Oの二量体(H₂O)₂は、赤外領域にブロードな吸収を持つことから大気における放射線収支の決定に寄与を持つと考えられている。この二量体形成の相互作用エネルギーについては、理論的研究が広く行われている。しかしながら、その実験的決定は表1に示した熱伝導率や赤外吸収強度の温度・圧力依存計測による数例が報告されているのみである[3-6]。また、(CO₂)₂および(N₂O)₂の相互作用エネルギーの実験的研究については報告例がない。本研究では、連続光半導体レーザーを用いたキャビティリングダウン分光法(cw-CRDS)により、H₂O, CO₂, N₂Oの近赤外振動回転スペクトルを高精度に測定し、様々な希ガスによる吸収線幅の圧力広がり係数を決定した。得られた圧力広がり係数を用いて、Parmenter-Seaver関係式[1]からこれら二量体の室温における平均相互作用エネルギーを決定した。さらに、得られた結果を*ab initio* 分子軌道計算を用いたモンテカルロシミュレーション理論計算結果と比較した[2]。

表 1. H₂O, CO₂, N₂O二量体の相互作用エネルギー

Species	Interaction energy (K)	Method	Ref.
(H ₂ O) ₂	1630 \pm 230	Pressure broadening ^a	This work
	1810 \pm 250	Thermal conductivity ^b	[3]
	2000 \pm 450	Infrared absorption ^c	[4]
	1810 \pm 350	Infrared absorption ^c	[5]
	1910 \pm 40	Infrared absorption ^c	[6]
	1670	Theoretical	This work
(CO ₂) ₂	470 \pm 40	Pressure broadening ^a	This work
	640	Theoretical	This work
(N ₂ O) ₂	610 \pm 120	Pressure broadening ^a	This work
	820	Theoretical	This work

a. 圧力広がり係数測定、b. 熱伝導率測定、
c. 赤外吸収の温度もしくは圧力依存性測定

【実験】 検出光光源として、外部共振器型近赤外半導体レーザー(1340-1440 nm, 1520-1620 nm)を用いた。レーザー光を音響光学素子(AOM)によって屈折させた後、高反射率ミラー($R > 0.999$)を 50 cm隔てて構成した光学キャビティに導入した。検出側のミラーからの透過光信号強度がある一定のレベルまで到達すると、AOMによって入射光を遮断した。その時点から、キャビティ内に定存していた光はリングダウンを開始し、信号強度は指数関数的に減衰する。減衰速度からH₂O, CO₂もしくはN₂Oによる光吸収量を得

た。バッファーガスとしてNe, Ar, Kr, Xeを用いた。測定に用いた振動回転線は、H₂O: $\nu_1 + \nu_3$ バンドの ($J'_{Ka'Kc'} - J''_{Ka''Kc''}$) = (10₃₇ - 9₃₆)遷移、CO₂: (3 0⁰ 1)_{III} - (0 0 0)バンドのR(0)遷移、N₂O: 3 ν_3 バンドのP(3)遷移である。0.001 cm⁻¹ごとにレーザー波長を変化させ吸収スペクトルを得た。実験は 296 Kで行った。

【結果と考察】 得られたスペクトルをVoigt関数でフィットし、ローレンツ幅を求めた。その際、ドップラー幅は測定時の温度に対応する値に固定した。得られたローレンツ幅をバッファーガスの圧力に対してプロットした直線の傾きから、圧力広がり係数 γ (cm⁻¹atm⁻¹)を決定した。Parmenter-Seaver関係式を用いて、得られた圧力広がり係数から、二量体の平均相互作用エネルギー(ϵ/k_B , k_B :ボルツマン定数)を見積もった。希ガス衝突における圧力広がり断面積の対数を、希ガス同士のL-Jポテンシャル深さに対しプロットすると傾き β は、

$$\beta = (\epsilon/k_B T^2)^{1/2}$$

で表される。図1にH₂O、図2にCO₂およびN₂Oに対する結果を示した。図1および図2の直線の傾きから、H₂O, CO₂, N₂O各二量体の300 Kにおける平均相互作用エネルギー、1630 ± 230, 470 ± 40, 610 ± 120 Kをそれぞれ得た。

本研究の(H₂O)₂に対する結果は、過去の実験値に比べて10-20%程度小さい(表1)。この違いの要因として、過去の報告値がT = 0 Kにおける最安定配置に対する相互作用エネルギーを求めているのに対し、本研究では、296 Kの条件下での様々な配置における平均値を測定しているからである。

そこで、(H₂O)₂については、*ab initio* 分子軌道計算を用いたモンテカルロシミュレーション(MP2/6-31++G(d,p))を行い、室温における全方位に対する実効相互エネルギー(ゼロ点エネルギーを考慮)を見積もった。また、(CO₂)₂および(N₂O)₂については、Gaussian03 を用いてUMP2/6-31G(d)により決定した安定構造と各安定構造間の室温における平衡定数から、平均相互作用エネルギーを見積もった。その結果、(H₂O)₂, (CO₂)₂および(N₂O)₂の平均相互作用エネルギー、1670, 640, および 820 Kを得た。得られた計算結果は、本研究で得た実験値と概ね一致した。

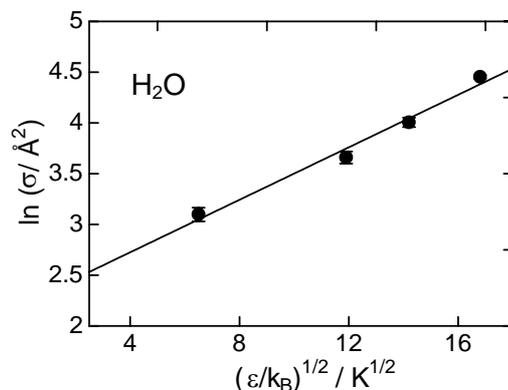


図1. 希ガスとの衝突におけるH₂O $\nu_1 + \nu_3$ バンド($J'_{Ka'Kc'} - J''_{Ka''Kc''}$) = (10₃₇ - 9₃₆)の圧力広がり断面積、横軸は希ガスのL-Jポテンシャル値

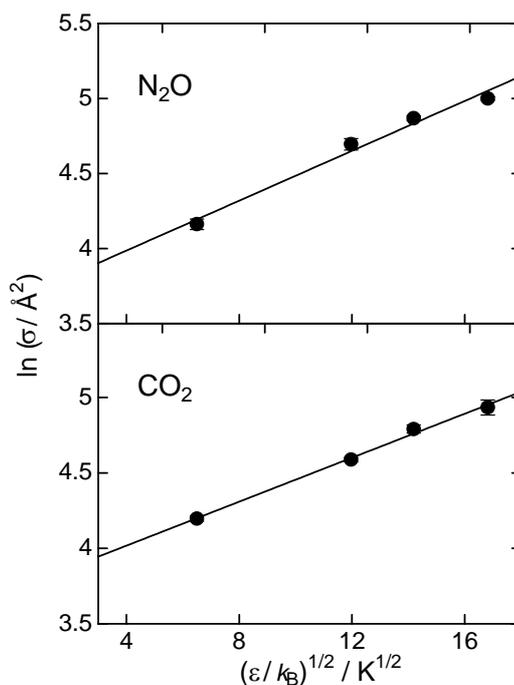


図2. 希ガスとの衝突におけるN₂O 3 ν_3 バンドP(3)およびCO₂の(3 0⁰ 1)_{III} - (0 0 0)バンドR(0)の圧力広がり断面積、横軸は希ガスのL-Jポテンシャル値

- [1] Lin *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5442 (1979). [2] Nakayama *et al.*, *Chem. Phys.* (in press).
 [3] Curtiss *et al.*, *J. Chem. Phys.* **71**, 2703 (1979). [4] Bondarenko and Gorbaty, *Mol. Phys.*, **74**, 639 (1991).
 [5] Jin and Ikawa, *J. Chem. Phys.* **119**, 12432 (2003). [6] Cormier *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 114309 (2005).