

硝酸ラジカル NO<sub>3</sub> における振電相互作用：電子基底状態の振動帰属

## (第2報)

(総研大<sup>\*</sup>、岡山大理<sup>\*\*</sup>、広島市大情報<sup>\*\*\*</sup>、東工大<sup>\*\*\*\*</sup>)廣田榮治<sup>\*</sup>、川口建太郎<sup>\*\*</sup>、石渡孝<sup>\*\*\*</sup>、田中郁三<sup>\*\*\*\*</sup>

[序]硝酸ラジカルは窒素酸化物の一つで、地球大気中の化学的諸過程で重要な役割を演じているだけでなく、分子科学的にも興味ある分子である。Ishiwata *et al.*<sup>1)</sup>, Nelson *et al.*<sup>2)</sup>はほぼ同時に可視部の  $B-X$  遷移について レーザー誘起蛍光、分散蛍光を観測、報告した。Ishiwata らは、電子基底状態の分子構造が  $D_{3h}$  型であり、4 個の基準振動のうち 3 個の振動数を  $\nu_1 = 1060$ ,  $\nu_3 = 1480$ ,  $\nu_4 = 380$  cm<sup>-1</sup> と決定した。この結果に基づいて、Ishiwata *et al.*<sup>3)</sup>, Kawaguchi *et al.*<sup>4)</sup>は赤外半導体レーザー分光法により、1492 cm<sup>-1</sup> 付近に現れるバンドを回転解析し、振電基底状態が正三角形型であることを明確に示した。また Hirota *et al.*<sup>5)</sup> はこの遷移の上の状態に見出されたいくつかの異常を、 $B$  状態との振電相互作用によって定性的に説明した。Ishiwata, Kawaguchi ら<sup>3,4)</sup>の結果は直ちに Friedl, Sander<sup>6)</sup>によって確認された。彼らはさらに  $\nu_2$  バンドを 762.327 cm<sup>-1</sup> に観測した。Kawaguchi-Ishiwata group<sup>7-10)</sup>はフーリエ変換赤外分光法により 1500~3000 cm<sup>-1</sup> の領域を掃引し、9 個のバンドを検出した。このうち回転解析されたバンドはすべて  $E$ -type で、強度も強く、電子遷移から強度を借りているものと思われる。最近 Stanton<sup>11)</sup> は Köppel<sup>12,13)</sup>らの方法にしたがって振電基底状態の NO<sub>3</sub> の振動帰属を検討し、 $\nu_3$  は 1000 cm<sup>-1</sup> 付近にあること、1492 cm<sup>-1</sup> バンドは  $\nu_1 + \nu_4$  に帰属されることを提案した。この結果を受けて、廣田ら<sup>14,15)</sup>はフーリエ変換赤外分光法により 925~1277 cm<sup>-1</sup> の領域を掃引したが、1492 cm<sup>-1</sup> バンドの 1/10 以上の強度を持つ吸収は検出されなかった。Stanton<sup>16)</sup>は、 $\nu_3$  バンドの遷移強度は、振動による部分が振電相互作用からの寄与によってほぼ完全に打ち消されるため、異常に小さいと説明している。また廣田らは  $\nu_1 + \nu_4$  バンドの <sup>14</sup>NO<sub>3</sub>-<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> 同位体シフトが 1492 cm<sup>-1</sup> バンドについての観測値を説明できないことを指摘した。これを受けて Stanton<sup>16)</sup>は帰属を  $\nu_3 + \nu_4$  に変更した。本研究は、従来の帰属では実測データのどの点が説明できないかを中心に検討を進めた。最近 Jacobx, Thompson<sup>17)</sup>は低温ネオン中にトラップされた NO<sub>3</sub> とその <sup>15</sup>N, <sup>18</sup>O 同位体の振動バンドを系統的に観測、記録し、また本研究グループもフーリエ変換赤外分光法による低波数領域のいくつかのバンドの回転構造観測から、いまだ十分なデータのえられていない  $\nu_4$  振動状態について詳細な情報をえるべく研究を進めている。

[振電相互作用モデル] 1492 cm<sup>-1</sup> バンドの異常を説明するため、Hirota *et al.*<sup>5)</sup>は以下の振電相互作用ハミルトニアンを用いた。

$$H_{\text{vibronic}} = V_1 q \{ \exp[i(\theta - \alpha)] + \exp[-i(\theta - \alpha)] \} + V_2 q^2 \{ \exp[i(\theta + 2\alpha)] + \exp[-i(\theta + 2\alpha)] \}, \quad (1)$$

ここに  $\theta$ ,  $\alpha$  は不對電子、縮重振動の azimuthal angle を示す。相互作用項を摂動で取り

扱うと、以下のような電子基底状態での有効ポテンシャル関数が誘導できる。

$$V_{\text{eff}} = (\omega_0/2)q^2 - (|h_1|^2/E)q^2 - (|h_1h_2|/E)(q_+^3 + q_-^3) - (|h_2|^2/E)q^4 + \dots \quad (2)$$

ここに  $h_1, h_2$  は  $V_1, V_2$  の行列要素である。右辺第 3 項は  $D_{3h}$  から  $C_{2v}$  への移行を示唆するもので、興味深い。Eq.(2)の摂動取扱は、行列要素が  $1000 \text{ cm}^{-1}$  のオーダーであるので明らかに定量的な解析には不十分である。本研究では  $v_3, v_4$  に対する相互作用項 Eq.(1)を露わに取り込み、行列を直接対角化した。簡単のために電子励起状態は  $B$  状態のみを、また振動は  $v_3, v_4$  のみを考慮した。 $v_1, 2v_2$  を含む振電状態は、直接振電相互作用を受けないので考慮しなかったが、対角化によってえられる  $n_3v_3+n_4v_4$  の固有値に  $v_1, 2v_2$  のエネルギー値を加えれば推定できる。振動量子数  $n_3, n_4$  の最大値を  $V_{\text{max}}$  とすると、考慮すべき振電状態の数は  $3[(V_{\text{max}}+1)(V_{\text{max}}+2)/2]^2$  となる。ここに最初の因子 3 は、電子軌道角運動量の対称軸成分  $=0, \pm 1$  に対応する。スピン・軌道相互作用は対称軸成分のみを考慮したので、振電状態は対称性  $A$  ( $A_1, A_2$  の区別は無視した),  $E$  により分類でき、固有値は個別に求めた。現有の PC の性能から  $V_{\text{max}} = 6$  で打ち切った。[結果と考察] 妥当な結果を以下に 2 組示す。行列要素の 2 番目の添字は振動モードを表す： $h_{1-i}, h_{2-ij}$  ( $i, j = 3$  or  $4$ )。  $\langle p \rangle$  は振動誘起角運動量の平均値で、コリオリ結合定数の

a)	Set I	Set II	a)	Obs	Calc Set I	Calc Set II
$\omega_3^0$	2500	2250	$v_4$	361	358	361
$\omega_4^0$	650	650	$2v_4$	762	759	769
$h_{1-3}$	1400	900	$3v_4$	1173	1206	1200
$h_{2-33}$	1550	1550	$v_3$	1492	1471	1493
$h_{1-4}$	400	500	$\langle p \rangle^a$	0.299	0.261	0.443
$h_{2-44}$	430	450	$a_{\text{eff}}^b$	0.173	0.07	0.11
$h_{2-34}$	100	100				

<sup>a)</sup>In  $\text{cm}^{-1}$ , except for  $\langle p \rangle$ , which is numeric. <sup>b)</sup>有効スピン・軌道結合定数。

Obs/calc に対応する。今後改善すべき点は ( 1 )  $v_4$  の高次倍音、結合音状態が多数存在し、固有値問題の収斂が悪いので、対角化ルーティーン、計算機の記憶容量、スピードを改善する。( 2 )  $v_1, v_2$  を含む振動状態を取り込む。( 3 )  $A$  電子励起状態を考慮する。( 4 ) 電子状態ごとに振動パラメータを導入する。( 5 ) 実験データを整備充実する。現在までの解析では  $v_3$  の帰属を変更する必要性は認められない。

<sup>1)</sup>T. Ishiwata *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1349 (1983); <sup>2)</sup>H. H. Nelson *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1286 (1983); <sup>3)</sup>T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); <sup>4)</sup>K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990); <sup>5)</sup>E. Hirota *et al.*, *J. Chem. Phys.* **95**, 771 (1991); <sup>6)</sup>R. R. Friedl and S. P. Sander, *J. Phys. Chem.* **91**, 2721 (1987); <sup>7)</sup>K. Kawaguchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 436 (1991); <sup>8)</sup>T. Ishiwata *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **153**, 167 (1992); <sup>9)</sup>K. Kawaguchi *et al.*, *Chem. Phys.* **231**, 193 (1998); <sup>10)</sup>K. Kawaguchi *et al.*, to be published.; <sup>11)</sup>J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); <sup>12)</sup>H. Köppel *et al.*, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984); <sup>13)</sup>M. Mayer *et al.*, *J. Chem. Phys.* **100**, 899 (1994); <sup>14)</sup>廣田榮治他、日化第 88 春季年会、平成 20 年 3 月 28 日; <sup>15)</sup>E. Hirota *et al.*, 63<sup>rd</sup> Columbus Meeting, June 2008; <sup>16)</sup>J. F. Stanton, private communication; <sup>17)</sup>M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* to appear.