

硝酸ラジカル NO₃ における電子振動回転相互作用

(総研大^{*}, 岡山大自然^{**}, 広島市大情報[†]) 廣田榮治^{*}, 川口建太郎^{**}, 石渡孝[†]

【序】 標記ラジカルは大気中 NO_x の主要成分の一つで、太陽光により分解するため主として夜間に存在する。可視部に強い吸収をもつため、古くからその存在は知られていたが、分光学による分子科学的研究が行われたのは 1980 年代に入ってからである。Ishiwata ら [T. Ishiwata *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1349 (1983)] は LIF(laser induced fluorescence) により可視部の吸収の振動構造を明らかにし、(0,0)バンドからの蛍光を分散して、電子基底状態の 4 個の基準振動のうち 3 個を $\nu_1 = 1060$, $\nu_3 = 1480$, $\nu_4 = 380$ cm⁻¹ と決定した。Kawaguchi, Ishiwata ら [T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990)] は、赤外半導体レーザー分光法により 1480 cm⁻¹ バンドを観測、回転解析を行い E-type バンドであること、バンドオリジンが 1492 cm⁻¹ であること、回転構造から基底状態の分子構造が平面正三角形であることを報告した。このバンドにはいくつかの「異常」が観測され、Hirota ら [E. Hirota *et al.*, *J. Chem. Phys.* **95**, 771 (1991)] は、 \tilde{B} 電子励起状態との相互作用によって定性的に説明した。最近 Stanton [J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009)] は、Köppel ら [H. Köppel *et al.*, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984)] のポテンシャル曲面に基づいて、電子基底状態の振動数を計算し、縮重 N-O 伸縮振動は、Ishiwata らの値より約 500 cm⁻¹ 低く、1000 cm⁻¹ 付近にあると推定した。この提案は Jacox ら [M. E. Jacox and W. H. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008); H. Beckers *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 706 (2009)] の Ne マトリックスでの振動スペクトル解析により支持されている。本研究は、気相高分解能分光法によってえられた分子定数を詳細に解析し、 \tilde{B} 電子励起状態との相互作用の基礎の上に、電子基底状態の帰属を明確にすることを目的とした。

【方法】 Ishiwata らによる従来からの帰属を assign I とし、Stanton らの提案を assign II と呼ぶ。Stanton によれば、振電基底状態から、1000 cm⁻¹ 付近にあると推定される ν_3 状態への遷移モーメントは非常に小さい。実際本研究班はこのバンドの検出を試みたが成功しなかった。現在のところ 1000 cm⁻¹ 付近の “ ν_3 状態 ” を直接明確に観測した結果はない。赤外領域には 10 数個のバンドが観測されているが、振動帰属を明確にするには 1492 cm⁻¹ バンドを詳細に検討するのが有効と思われる。実際このバンドを assign II に従って $\nu_3+\nu_4$ に帰属した解析を行っており、また $\nu_3+\nu_4-\nu_4$ の観測も試みている。これらの研究と平行して、振動回転理論により assign I を仮定して分子定数の解析を行い、えられた調和・非調和ポテンシャル定数から振動帰属を検討した。

【結果】 調和力場は、 F_{34} を除けば、観測振動数から直ちに求めることができる。幸いなことに、 F_{34} は、関連分子 SO₃ のデータなどから見て、以下に取り上げる分子定数には大きな寄与をしない。 F_{34} の代わりにコリオリ結合定数 (平面 XY₃ 型分子では独

立な定数は 1 個) を用いることが考えられるが、観測された値は、振電相互作用の影響により、通常の調和力場では説明できない。表 1 に SO_3 と対比した力場定数を示す。

表 1. NO_3 と SO_3 の調和力場

	$^{14}\text{NO}_3$		$\text{SO}_3^{\text{a)}$	
$v_1(\text{cm}^{-1}) F_{11}(\text{md}/\text{\AA})$	1053(from LIF)	10.449	1068	10.748
$v_2(\text{cm}^{-1}) F_{22}(\text{md}\text{\AA})$	762.327	0.8450	497.55	0.824
$v_3(\text{cm}^{-1}) F_{33}(\text{md}/\text{\AA})$	1492.3936	7.392* 7.956**	1389.86	10.537
$v_4(\text{cm}^{-1}) F_{44}(\text{md}\text{\AA})$	365.6 (in Ne)	0.4139* 0.3959**	530.18	1.233
$F_{34}(\text{md})$		0.0* -0.3**		-0.460

^{a)} A. J. Horney *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 253 (1973).

F_{11} と F_{22} は 2 個の分子でよく似た値をとるが、 NO_3 の F_{33} , F_{44} 、就中後者は異常に小さい。これは主に振電相互作用によるものと思われる。表 1 の調和力場は、振電基底状態の遠心力歪定数の観測値をよく説明する。非調和ポテンシャル定数の推定は困難である。しかし N-O 伸縮振動に関しては NO [C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 150 (1982)], NO_2 [Y. Morino and M. Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 442 (1986); *Can. J. Phys.* **62**, 1315 (1984)] のデータを“外挿”することができる。こうして推定した third-order anharmonic constants: F_{111} , F_{333} (内部座標に関する定数) を表 2 に示す。変角振動に関係した他のポテンシャル定数は、関連分子の値から推定したもので、信頼度は低い。

表 2 . 推定した NO_3 の third-order anharmonic potential constants

$$\begin{aligned}
 F_{111} = F_{13a3a} = F_{13b3b} &= -45.0 \text{ md}/\text{\AA}^2, & F_{122} &= -5.0 \text{ md}, \\
 F_{14a4a} = F_{14b4b} &= -0.4 \text{ md}, & F_{3a3a3a} = -F_{3a3b3b} &= -28.3 \text{ md}/\text{\AA}^2, \\
 F_{4a4a4a} = -F_{4a4b4b} &= -0.4 (-0.8) \text{ md}\text{\AA}
 \end{aligned}$$

回転定数の振動による変化 (α constant) 例え α_3^B , α_3^C の実測値と上記の非調和定数 [cubic potential constant (無次元の基準座標に関する定数) $k_{133} = -329.9 \text{ cm}^{-1}$ 使用] から計算した値は良く一致している。さらに重要な定数は ℓ -type doubling constants: q_3 , q_4 である。これらの定数は cubic constants: k_{333} , k_{334} ; k_{444} , k_{344} の関数である。 q_3 は、予想通り表 2 の定数でよく説明できるが、 q_4 の計算値は実測値の約 $1/3$ であった。しかし、表 2 に括弧内に示したように、 F_{444} を 2 倍すると実測値を再現した。

【結論と課題】 (1) Assign I は α , q constants に関する限りきわめて妥当な結果を与える。(2) 1 次のコリオリ結合定数と電子基底状態の小さなスピン・軌道定数の間には相関が見られる。振電相互作用は、例え v_3 について、 $h_{3-1}(q_{3+\ell-} + q_{3-\ell+})$ のように表される。一方スピン・軌道相互作用の“垂直成分”は $(a_{\perp}/2)(S_{+\ell-} + S_{-\ell+})$ と書くことができるので、縮重振動の角運動量とスピンの角運動量が“加算”されて観測される。一方 Jahn-Teller 効果は ℓ の二乗を含むので、電子基底状態への寄与は高次のものとなると思われる。(3) Assign II についても分子定数の解析が不可欠である。それには用いられた定数(例え p_{34})の意味を明確にしなければならない。(4) Assign II, v_3 状態の高分解能観測を行うことが不可欠である。 \tilde{B} , $v=0$ からの蛍光を分光するのが一つの有力な方法である。