

硝酸ラジカル NO₃ における電子振動回転相互作用：

電子基底状態の振動帰属

(総研大) 廣田榮治

[序] NO₃ ラジカルは単純な 4 原子分子であるが、多くの分野で重要な役割を果たしている。以下に 3 分野を取り上げた。

(1) 分子科学 対称性が高く (平面正三角形 D_{3h}) 酸素 (¹⁶O) の核スピンのゼロであり、また縮重電子励起状態 \tilde{A}^2E' , \tilde{B}^2E' の特質 (スピン・軌道相互作用、Jahn-Teller 効果など) が振電相互作用を通じて波及するため、電子基底状態 \tilde{X}^2A_2' においても特異的で興味ある振舞をする。

(2) 理論化学 1970 年代以来、NO₃ の振電基底状態の構造について多くの *ab initio* 計算が行われた。平面性はおおむね確認されたが、具体的な形状は D_{3h} とするもの、 C_{2v} とするもの、そのいずれとも決めかねているもの、様々である。理論計算に対するチャレンジとなる分子である。

(3) 大気科学、環境科学 地球大気の主成分である窒素と酸素から成る NO_x ($x = 0.5 \sim 3$) は、錯体も含めると、その数は 10 を越える。その中で NO₃ は、フリーラジカルであり、古くから可視部に強い吸収をもつ分子として知られてきた。現在では、この吸収が $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移に対応したものであることが明らかにされているが、その詳細の解明はやっと緒についたところである¹⁾。大気中の化学過程における役割や大気の微量成分との化学反応についてはすでに多くの研究が行われているが、なお解明すべき課題は数多く残されている。

レーザーなどを用いた詳細な分光研究は 1980 年代に始まった。Ishiwata ら²⁾、Nelson ら³⁾ は $\tilde{B} - \tilde{X}$ 遷移の LIF を観測、 \tilde{B} からの蛍光を分散して電子基底状態の基準振動を決定した。平面正三角形 D_{3h} の構造を仮定して Ishiwata らがえた値は $\nu_1 = 1060$, $\nu_3 = 1480$, $\nu_4 = 380 \text{ cm}^{-1}$ である。Ishiwata ら⁴⁾、Kawaguchi ら⁵⁾ は ν_3 バンドを赤外半導体レーザー分光により回転解析し、バンドオリジンを 1492 cm^{-1} と決定、バンドが E タイプであること、さらに振電基底状態の構造が平面正三角形 D_{3h} であることを確かめた。Friedl, Sander⁶⁾ は FTIR により ν_2 バンドを観測し、バンドオリジンを 762.327 cm^{-1} と決定した。以上の基準振動帰属を本研究では Assign I と呼ぶことにする。

2007 年 Stanton^{7,8)} は理論計算により ν_3 バンドは約 1000 cm^{-1} 付近にあり、 1492 cm^{-1} バンドは $\nu_1 + \nu_4$ に帰属されることを報告した。この提案は、ネオンマトリックスでの NO₃ の赤外スペクトルを観測した Jacox, Beckers ら^{9,10)} によって支持された。彼らは ν_3 を $1100 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ と決定し、 1492 cm^{-1} バンドの帰属を $\nu_3 + \nu_4$ に改めた (以下 Stanton らの帰属を Assign II と呼ぶ)。川口、石渡、廣田は科学研究費補助金¹¹⁾ により Stanton の提案を赤外高分解能分光の結果から検討し、廣田は Assign I が正しいことを見出し

た。その詳細を以下に述べる。

[Assign II] $v_3 + v_4$ 状態は振動角運動量量子数の組み合わせにより $(\ell_3, \ell_4) = (\pm 1, \pm 1) E$; $(\pm 1, \mp 1) A_1, A_2$ の 3 個のサブレベルに分かれる。われわれは、 v_4 基音状態から $v_3 + v_4$ へのホットバンド遷移が $E - E$; $A_1, A_2 - E$ に分かれること、とくに後者の $A - E$ バンドが 2 個存在することに着目した。しかし Kawaguchi *et al.*¹²⁾ が観測した $A - E$ スペクトルは 1 組の rR branches と 1 組の pP branches であり、Maki *et al.*¹³⁾ が平面 XY_3 型分子の $v_3 + v_4$ 状態に対して導出した回転エネルギー行列に観測スペクトルをフィットすることはできなかった。1492 cm^{-1} バンドや $E - E$ ホットバンドからえられた $v_3 + v_4(E)$ 状態の分子定数にも異常なものがあり、Assign II は受け入れられないことが分かった。

[Assign I] Assign I で従来問題であった主な 2 点は (1) 1492 cm^{-1} バンド $K' = 7$ 付近に見られる摂動の原因が不明であること、(2) 1 次のコリオリ結合定数の実測値 0.19 が調和力場からの計算値 0.6~0.7 よりはるかに小さいことである。前者は $2v_2$ が妥当な摂動候補であること、後者は、電子基底状態においても縮重振動が励起されると、それに伴い不対電子の対称軸まわりの角運動量が誘起されることにより説明した。GSCD などを用いて遷移の帰属を確認し、基底状態、 $2v_2, v_3, v_4$ の 4 状態の総計 43 個の分子定数をパラメータとして 1000 本近い観測スペクトルを解析、 $\sigma_{\text{fit}} = 0.0031 \text{ cm}^{-1}$ で再現することができた。えられた主要な分子定数を以下に示す。いずれも物理的内容は妥当であり、Assign I が正当な帰属であることを結論した。

電子基底状態における NO_3 ラジカルの分子定数 (in cm^{-1})

State	GS	$2v_2$	v_3	v_4	
B	0.458 598 (22)	0.455 824 (28)	0.456 283 (22)	0.459 287 (24)	回転定数
C	0.228 611 (17)	0.227 021 (20)	0.226 998 (16)	0.228 241 (16)	回転定数
$C\zeta$			0.043 721 (23)	-0.042 849 (24)	1 次のコリオリ
E	0.0	1499.7481 (17)	1492.393 55 (42)	365.4840 (11)	振動エネルギー
ϵ_{bb}	-0.017 07 (41)	-0.016 47 (43)	-0.016 24 (41)	-0.016 16 (42)	スピン・回転
ϵ_{22-3}		-0.001 2850 (38)			$2v_2-v_3$ 相互作用定数
q			0.001 6789 (65)	-0.013 468 (35)	ℓ 型二重項
a_{eff}			0.170 73 (52)	-0.169 04 (56)	スピン軌道

[文献] ¹⁾多田康平、笠原俊二他、本討論会 3P014. ²⁾T. Ishiwata *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1349 (1983). ³⁾H. H. Nelson *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1286 (1983).

⁴⁾T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985).

⁵⁾K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990).

⁶⁾R. R. Friedl and S. P. Sander, *J. Phys. Chem.* **91**, 2721 (1987).

⁷⁾J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007)⁸⁾J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009).

⁹⁾M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008).

¹⁰⁾H. Beckers *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 706 (2009).

¹¹⁾科学研究費 (C) No.21550009. ¹²⁾K. Kawaguchi *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* 印刷中.

¹³⁾A. Maki *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **225**, 109 (2004).