

## NO<sub>3</sub> 分子の振動回転スペクトルの解釈に関する 計算化学からのアプローチ

(お茶大理<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>) ○平野 恒夫<sup>1,2</sup>, 長嶋 雲兵<sup>2</sup>

An approach from computational chemistry to the interpretation of the rotation  
and vibration spectra of NO<sub>3</sub> molecule

(Ochanomizu U.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>) ○Tsuneo Hirano<sup>1,2</sup>, Umpei Nagashima<sup>2</sup>

NO<sub>3</sub>の振動スペクトルの帰属に関して廣田グループと Stanton グループで 20 年以上にも及ぶ論争が続いている。最大の問題点は、1492 cm<sup>-1</sup> の band の帰属を  $\nu_3$  と考えるか<sup>1)</sup>、 $\nu_1 + \nu_4$ <sup>2)</sup> または  $\nu_3 + \nu_4$ <sup>3)</sup> と考えるか、の違いである。従来、Stanton らの CCSD 系の計算では D<sub>3h</sub> 対称の構造がグローバルミニマムになることと、回転スペクトルの解析結果は D<sub>3h</sub> 対称の構造を示唆していることで、D<sub>3h</sub> 構造を仮定して振動・回転スペクトルを統一的に解釈しようとなされてきた。また、平衡構造近辺のポテンシャル曲面を計算して D<sub>3h</sub> 対称の構造の周辺にある幾つかの local minima を dynamic に動き廻っているとするモデルをたてて解釈しようとしたグループ<sup>4)</sup> もある。我々は、励起状態からの摂動があつて、その上 dynamic な構造変化をしているのであれば、multi-reference framework に準じた計算が必要と考え、MR-SDCI+*Q* の計算を行ったところ、D<sub>3h</sub> 構造は 2 次の遷移状態で、グローバルミニマムはそれより約 800 cm<sup>-1</sup> 低い C<sub>2v</sub> 構造であることが分かった。

まず、RCCSD(T)やDFTなど単一配置 (Single reference framework) の計算を試みたところ確かに D<sub>3h</sub> 対称の構造が global minimum となっていた。つぎに、多配置の計算として、CASSCF とその波動関数に基づく多配置の CI、つまり MR-SDCI+*Q* (*Q* は Davidson correction) を行ってみた。用いた基底関数は aug\_cc\_pVQZ である。計算には MOLPRO 2010.1 を使った。

NO<sub>3</sub> の構造式は形式的に Fig. 1 のように書けるので、とりあえず C<sub>2v</sub> 対称の構造になるように z-matrix で指定して、nosym 条件の下で最低根を計算した。結果を Table 1 に示す。

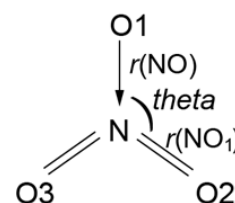


Fig. 1 C<sub>2v</sub> Structure

D<sub>3h</sub> 構造を保つようにして構造最適化した構造 (Table 1 の D<sub>3h</sub>) は、CASSCF でも MR-SDCI+*Q* でも、2 個の虚の振動数を有する 2 次の遷移状態 (TS) であった。C<sub>2v</sub> の構造を指定して求めた最適化構造には (a) と (b) 2 個が存在した。その内、(a) は古典的な構造式 (Fig. 1) に相当する構造になっている。

C<sub>2v</sub> 構造の (a) と (b) をつなぐ minimum energy path (MEP)

を Fig. 1 の theta を変数として求めたところ、Fig. 2 のようになった。MEP に沿って  $r(\text{NO})$  と  $r(\text{NO}_1)$  が入れ替わるように、大きく変化し、両者が交差するところが Table 1 の C<sub>2v</sub> TS に相当する。

Table 1 Stationary structures from *ab initio* calculations

Symmetry	$r(\text{NO})$	$r(\text{NO}_1)$	theta	Relative E / cm <sup>-1</sup>
CASSCF (1s closed)				
D <sub>3h</sub>	1.2425	1.2425	120.0	600
C <sub>2v</sub>	1.3457	1.2095	114.6	0
MR-SDCI+ <i>Q</i> (1s core, valence closed)				
D <sub>3h</sub>	1.2185	1.2185	120.0	997
C <sub>2v</sub>	(a) 1.3242	1.1915	114.4	0
	TS 1.2190	1.2185	120.0	842
	(b) 1.1828	1.2466	126.1	178

この TS は、(a)からは  $842\text{ cm}^{-1}$ , (b)からは  $664\text{ cm}^{-1}$  の高さなので、もし、このポテンシャルエネルギー曲面の計算が正しければ、振動スペクトルにはトンネル効果が見える筈である。

この計算では、任意の 1 本の N-O 結合を  $C_{2v}$  の主軸になるように選んで nosym の計算をやっている。分子全体では三本の N-O があるので、dynamic に構造を変化させつつ振動・回転が励起されるプロセスを考えると見かけ上極めて複雑なポテンシャルエネルギー曲面上で振動・回転が起こっていることになる。

予想外に複雑なポテンシャル曲面に驚いているが、こうなると、仮に面外振動は無視としても、「 $C_{2v}$  の制約の下での分子の変形」という条件を緩めて  $C_s$  での構造を探る努力をする必要があると考えて計算を続けている。振動・回転エネルギーの議論に入る前にまず、しっかりしたポテンシャルエネルギー曲面を構築することが緊要の課題であると考えている。

測定のタイムスケールを考えると、振動スペクトルは  $C_{2v}$  構造に対応したものに、回転スペクトルは時間平均されて  $D_{3h}$  構造に対応するものになっているものと考えられる。現時点の計算結果はまだ予備段階程度のものであるが、積年の論争の解決の糸口になるのではないかと考えて報告した。

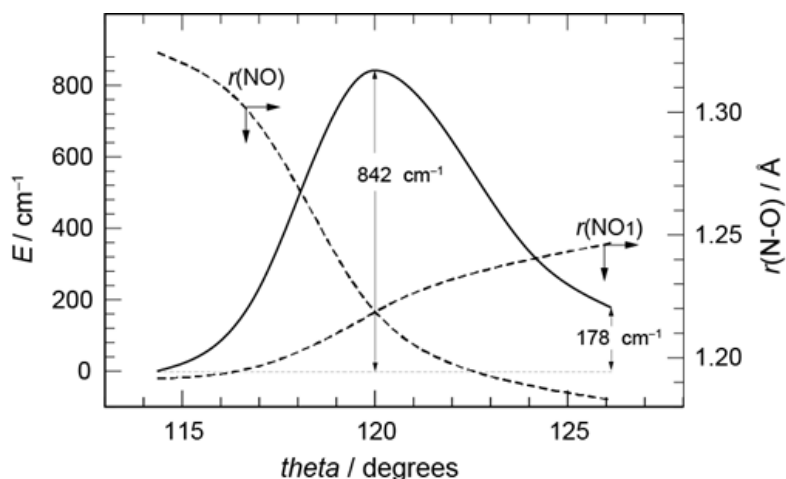


Fig. 2 Potential energy  $E$  at the MR-SDCI+ $Q$  level and N-O bond length  $r(\text{N-O})$ s along the MEP. See Fig. 1 for the definitions of theta,  $r(\text{NO})$  and  $r(\text{NO}_1)$ .

<sup>1</sup>例えば、E. Hirota, T. Ishiwata, K. Kawaguchi, M. Fujitake, et. al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 2829 (1997).

<sup>2</sup>J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309. (2007).

<sup>3</sup>K. Kawaguchi, N. Shimizu, R. Fujimori, J. Tang, T. Ishiwata, I. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **268**, 85 (2011).

<sup>4</sup>M. Mayer, L.S. Cederbaum, H. Köppel, *J. Chem. Phys.*, **100**, 899 (1994)