

1A10

対称コマフリーラジカルにおける振動電子相互作用研究の新展開

(総研大) 廣田榮治、(広島市大) 福島勝

[序] 硝酸ラジカル NO_3 は単純な 4 原子分子であるが、分子科学だけでなく大気、環境、生物、材料等々の多くの分野において重要な役割を果たしている。その重要性に鑑み、川口、石渡、廣田および共同研究者¹⁾は赤外半導体レーザー分光、フーリエ変換赤外分光 (IR) により、電子基底状態における多数の振動状態の回転構造を始めて分離観測解析することに成功、振電基底状態の構造が平面正三角形 D_{3h} であることなど分子構造の基本的詳細を明らかにした。また福島、石渡²⁾はレーザー誘起蛍光分光法 (LIF) により、電子基底状態の振動状態をさらに広い範囲において観測記録した。これらの研究により、電子基底状態の振動帰属は、 1492 cm^{-1} バンドを ν_3 (N-O 縮重伸縮振動) とすることを始め、2000 年初頭には確立した (Assignment I という) ものとされた。ところが 2007 年、Stanton³⁾ は ab initio 計算により、 ν_3 は 1000 cm^{-1} 付近にあると指摘し、これを支持する Jacox ら⁴⁾ は 1492 cm^{-1} バンドを $\nu_3 + \nu_4$ に再帰属した (Assignment II という)。本研究は、まず IR, LIF の実験データに基づき、正しい振動帰属を確定することを目指した。さらに、Neumark ら⁵⁾ が光電子スペクトルに見出した異常な ν_4 プログレッションを説明するため従来仮定されていた Herzberg-Teller (H-T) mechanism には問題があり、これに代わる新しい振電相互作用を探索した。

[振動帰属]

(1) Stanton の ν_3 は spurious Stanton の提案を受けて、川口、石渡、廣田⁶⁾ は $700 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ にわたる領域を FTIR により丹念に掃引したが、強度が 1492 cm^{-1} バンドの 10 分の 1 を超える吸収は観測されなかった。福島、石渡²⁾ は LIF により 1000 cm^{-1} 領域の振動バンドを Table 1 のように観測記録した。 ν_1 の他に新しい (new) バンドが、

Table 1	ν_1	“new” (in cm^{-1})	$^{14}\text{NO}_3$ では ν_1 の約 4 cm^{-1} 上に、 $^{15}\text{NO}_3$ では
$^{14}\text{NO}_3$	1051	1055	約 15 cm^{-1} 下に観測された。さらに重要なのは
$^{15}\text{NO}_3$	1053	1038	$^{14}\text{NO}_3$ の ν_1 が $^{15}\text{NO}_3$ の ν_1 より 2 cm^{-1} <u>低い</u> こと

である。これらの観測事実は、 ν_1 と相互作用している新しいバンドは Stanton の ν_3 ではありえないこと、すなわち Stanton の ν_3 は観測されていないことを明確に示している。以下に示すように、new バンドは $3\nu_4$ (a_1' 成分) に帰属するのが妥当である。

(2) $Z-\nu_4$ ホットバンド (Z は 1492 cm^{-1} バンドの上の状態、Assignment I では ν_3 、Assignment II では $\nu_3 + \nu_4$) Assignment I では $e' - e'$ type 1 本、Assignment II は $a_1' - e'$, $a_2' - e'$, $e' - e'$ の 3 本が期待される。検出されたのは $e' - e'$ と $a' - e'$ それぞれ 1 本ずつで、Assignment II では、なぜ $a' - e'$ が 1 本しか観測されないかを説明するのが困難である。Assignment I では観測された $a' - e'$ は $2\nu_2 - \nu_4$ に帰属される⁷⁾。

(3) Assignment II を仮定して求めた Z 状態の分子定数⁸⁾ は異常 ℓ -type doubling constant q_4 は 0.001094 cm^{-1} と決定されたが、この値は、例えば ν_4 状態の値: 0.0133024

cm^{-1} ⁷⁾より1桁以上小さい。また Z, e' 成分状態の1次コリオリ結合定数は、理論的には0.0であるが、実測値は-0.19006とかなり大きな有限の値である。いずれの結果も Assignment II が妥当でないことを示している。

(4) 光電子スペクトルの異常な v_4 プログレッションを説明する H-T mechanism は電子基底状態の v_4 ポテンシャルに過大な寄与 Stanton が H-T mechanism に基づいて算定した v_4 に関する非調和振動ポテンシャル項は、廣田⁷⁾ が $\text{NO}_2, \text{NO}, \text{SO}_3$ についてのデータから推定した値の数倍ないし1桁大きく、実測の振動回転定数を再現しない。

(5) 結論 以上の結果から、Assignment II は誤りであり、Stanton が用いている ab initio ポテンシャル曲面は大幅に改訂する必要があると結論した。 NO_3 は、特有な高い対称性をもち、理論計算のチャレンジとなる稀有の分子である。

[振動電子相互作用 (振電相互作用)]

(1) 実験データ H-T mechanism に代わる機構の創出が不可欠である。高分解能 IR データはその存在を示唆する。(a) スピン・軌道相互作用項と (b) 1 次のコリオリ結合定数である。電子基底状態は A_2' 対称性で非縮重であるが、縮重振動励起状態の振動回転スペクトルの解析にはスピン・軌道相互作用項が不可欠である。またこれらの振動状態での1次のコリオリ相互作用定数の実測値は調和力場から計算した値と大きく異なる。ところが $v_4, v_1+v_4, v_3, v_1+v_3$ 状態での有効スピン・軌道相互作用定数と1次のコリオリ結合定数の間には強い相関があり、不對電子と振動の対称軸周りの角運動量が強く結合していることを示す。慣性欠損や遠心力歪定数の実測値も1次のコリオリ結合定数の実験値を用いて始めて再現され、不對電子の寄与を指示する。

(2) 新しい振電相互作用モデル 良く知られているように、 $^2\Sigma$ 電子基底状態の直線形多原子フリーラジカルは変角振動が励起されると、あたかも $^2\Pi$ ラジカルのように振舞う。対称コマフリーラジカルでも同様の状況が期待されるが、このような例はほとんど知られておらず、 NO_3 が最初のケースと思われる。

(3) 今後の取り扱い 不對電子・縮重振動の角運動量結合に対する理論の構築が必須である。その基礎となる実験データは $2v_4, 3v_4$ の回転構造からえられよう。前者は $v_2/2v_4$ コリオリ相互作用の解析から期待できるが、 $2v_4$ の回転線は未帰属である⁹⁾。後者のバンドオリジンは LIF により、 a_1', e', a_2' : 1055 (1038), 1177 (1160), 1214 (1194) (括弧内は $^{15}\text{NO}_3$ 、単位: cm^{-1}) と求められている。回転構造の観測が必須である。

[文献] ¹⁾ T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990).

²⁾ M. Fukushima and T. Ishiwata, 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, WJ03.

³⁾ J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009).

⁴⁾ M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008); H. Beckers *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 706 (2009). ⁵⁾ A. Weaver *et al.*, *J. Chem. Phys.* **94**, 1740 (1991).

⁶⁾ 科学研究費 (C) No.21550009、報告 (代表者: 廣田榮治). ⁷⁾ 廣田榮治、未発表 (2011).

⁸⁾ K. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013).

⁹⁾ R. Fujimori *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **283**, 10 (2013).