

2A02

NO₃ フリーラジカルの電子基底状態振動帰属と振動電子相互作用

(広島市大) 福島勝、(総研大) 廣田榮治

【序】

硝酸ラジカル NO₃ の高分解能分光 (LIF, IR diode, FTIR) 研究は 1980 年代に始まり、振電基底状態の平衡構造：平面正三角形 D_{3h} 、基準振動数： $\nu_1=1060$, $\nu_2=762$, $\nu_3=1492$, $\nu_4=365$ cm⁻¹ などの基本事項が明らかにされた。もっとも強い赤外吸収 1492 cm⁻¹ バンドは ν_3 (N-O 縮重伸縮振動) に帰属された¹⁾ (Assignment I)。ところが 2007 年、Stanton²⁾ は ab initio 計算により ν_3 が 1000 cm⁻¹ 付近にあることを見出し、Jacox らは 1492 cm⁻¹ バンドの帰属を $\nu_3 + \nu_4$ に変更した³⁾ (Assignment II)。川口、石渡ら (KI グループ) は、Assignment II が正しいとして、FTIR, LIF スペクトルを観測解析した。⁴⁾ しかし Hirota⁵⁾ は、彼らのスペクトル解釈には誤りがあり、Assignment I が正しいことを確認した。本研究では、最近の KI グループの反論⁶⁾ に対する批判と昨年提案した振電相互作用モデルの精密化を報告する。

【振動帰属】

(1) Stanton の ab initio 計算 Stanton は 1 個のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) から ν_3 などの調和振動数と振動の非調和定数を計算している。ところが、例えば $|k_{444}|=604$ cm⁻¹ で、この値は、NO₂ など関連分子のデータから予測した値 75 cm⁻¹ より一桁大きく、実測の ℓ -type doubling 定数 q_4 を再現しない。Stanton が主張した 1000 cm⁻¹ 付近の ν_3 バンドは赤外吸収では観測されず、彼は振動遷移モーメントと振電相互作用の寄与の偶然相殺により説明している。しかし同一の PES から得られた振動の非調和定数の異常な値を見れば、この説明はもはや受け入れられない。 ν_3 赤外吸収バンドは 1000 cm⁻¹ 付近には存在しないと考えるのが妥当である。

Stanton ν_3 バンドのもう一つの実験的検証は、福島、石渡⁷⁾ が観測した LIF からえられる。彼らは LIF によって 1000 cm⁻¹ 領域に存在する振動状態を Table 1 のように検出した。 ν_1 の他に新しい (new) 状態が、¹⁴NO₃ では ν_1 の約 4 cm⁻¹ 上に、¹⁵NO₃ では約 14 cm⁻¹ 下に観測された。さらに重要なのは ¹⁴NO₃ の ν_1 が ¹⁵NO₃ の ν_1 より 1.5 cm⁻¹

低いことである。これらの観測事実は、 ν_1 と

相互作用している「新しい状態」は Stanton の ν_3 ではありえないこと、すなわち彼の ν_3 はこの領域に観測されていないことを明確に示している。福島、廣田は new 状態を $3\nu_4$ (a_1' 成分) に帰属した。これに対し KI グループ⁶⁾ は、 $2\nu_1-2\nu_3$ 共鳴 (Darling-Dennison type) を仮定して「新しい状態」を ν_3 に帰属しようと試みているが、彼らの ¹⁴N-¹⁵N 同位体シフトは ν_1 基音での実測値 -1.5 cm⁻¹ に対し $2\nu_1$ で -103 cm⁻¹、 ν_3 基音での +17 cm⁻¹ に対して $2\nu_3$ で +135 cm⁻¹ という異常な準位構造を想定している。LIF 観測データは明らか

Table 1

¹⁴NO₃

¹⁵NO₃

ν_1 “new” (in cm⁻¹)

1051.2 1055.3

1052.7 1038.6

相互作用している「新しい状態」は Stanton の ν_3 ではありえないこと、すなわち彼の ν_3 はこの領域に観測されていないことを明確に示している。福島、廣田は new 状態を $3\nu_4$ (a_1'

成分) に帰属した。これに対し KI グループ⁶⁾ は、 $2\nu_1-2\nu_3$ 共鳴 (Darling-Dennison type) を仮定して「新しい状態」を ν_3 に帰属しようと試みているが、彼らの ¹⁴N-¹⁵N 同位体シフトは ν_1 基音での実測値 -1.5 cm⁻¹ に対し $2\nu_1$ で -103 cm⁻¹、 ν_3 基音での +17 cm⁻¹ に対して $2\nu_3$ で +135 cm⁻¹ という異常な準位構造を想定している。LIF 観測データは明らか

に $2\nu_1$ ^{14}N - ^{15}N 同位体シフト = $+5 \text{ cm}^{-1}$ であり、この結果と全く相容れない。

(2) コリオリ相互作用 Assignment I では $Z(\nu_3) - \nu_4$ に伴って観測される $a' - e'$ を $2\nu_2 - \nu_4$ に帰属した。KI グループ⁶⁾は、 $2\nu_2$ からえられた B 回転定数が ν_2 状態のものとして “符号” しないことなどを理由に、この帰属を批判している。しかしながら 1) ν_2 と $2\nu_4$ の間のコリオリ相互作用はいまだ完全には解析されていないこと、2) $2\nu_2$ は a' 対称性に属し、 $4\nu_4$, $\ell_4=0$ との混合は無視できないこと、などを考慮すると、この批判は当たらない。Table 2 の慣性欠損はその一つの傍証である。 ν_2 の実測値は計算値と大きくずれている。他方 $2\nu_2$ の実測値と計算値の差は $4\nu_4$ の混入によると考えられる。

Table 2. Obs* = [obs Δ - Δ_0]/ n , Δ_0 (GS value) = 0.2148(54), $n=1$ and 2 for ν_2 and $2\nu_2$, resp.

State	ν_2	$2\nu_2$	ν_4	In $\text{u}\text{\AA}^2$
Obs	0.1410(77) ⁴⁾	0.2846(57)	0.4443(49)	
Obs*	-0.0664(80) ⁴⁾	0.0324(39)	0.2295(88)	
Calc	0.0229	0.0229	0.1495	

(Calc は、基準振動数と $\zeta_3=0.1912$ を用いて得た force field から計算した値)

[振動電子相互作用 (振電相互作用)]

Hirota⁵⁾は、Assignment I の基礎にたつて、次の重要な実験的事実を指摘した。 NO_3 の電子基底状態は A_2' 対称、非縮重であるが、(1) 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こと、(2) 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こと、(3) ところが ν_4 , $\nu_1+\nu_4$, ν_3 , $\nu_1+\nu_3$ 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ること、これらの事実は、不対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している。実際、振動基底状態での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る。不対電子の対称軸まわりの運動が骨格振動と強く結合しており、対称軸まわりの角運動量成分は電子・振動を合わせた $\bar{l} = l + \ell$ によってのみ指定できることを明確に示している。

以上見てきたように、 $\bar{l} = \pm 1$ 、すなわち e' 状態の回転構造にはいくつかの解析例がえられている。振電相互作用のモデルをより詳細に理解するには、 $2\nu_4$, $3\nu_4$ の回転構造を解析するのが一つの方策で、 $\nu_2/2\nu_4$, $\nu_3/\nu_2+2\nu_4$ コリオリ相互作用の解析を進めている。さらに $3\nu_4$ の回転構造の観測、解析を行うために非線形四波混合分光装置の製作を行っている。

[文献] ¹⁾ T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990). ²⁾ J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); J. F. Stanton, *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009). ³⁾ M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008); H. Beckers *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 706 (2009). ⁴⁾ K. Kawaguchi *et al.* *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 85 (2011); R. Fujimori *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **283**, 10 (2013); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013). ⁵⁾ E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 99 (2015). ⁶⁾ K. Kawaguchi *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **314**, 73 (2015). ⁷⁾ M. Fukushima, T. Ishiwata, 68th International Symposium on Molecular Spectroscopy (2013), WJ03.