

【序】NO<sub>3</sub> は比較的簡単な窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) であり、赤色領域に光吸収をもち、主に夜の大気化学で重要なフリーラジカルとして知られている。このため、かなり以前より、光化学および分光学などの多くの分野で興味もたれてきた。NO<sub>3</sub> の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態は、赤外高分解能分光から、その振動および回転構造の解析が進められ、分子構造が D<sub>3h</sub> 対称性の平面構造であるなど、かなりの情報が得られている [1] が、未解決の問題も多い。その1つは  $\nu_3$  (非対称伸縮モード : e') 基音の帰属であり、従来からの 1,492 cm<sup>-1</sup> との帰属に対して、分子軌道計算から 1,050 cm<sup>-1</sup> との説が提出され [2]、現在でも、大きな論争となっている。我々は NO<sub>3</sub> を超音速自由噴流中に生成させ、その  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  電子遷移にレーザー誘起ケイ光 (LIF : Laser Induced Fluorescence) 法を適用し、単一振電準位からの分散ケイ光スペクトルを測定し、その結果を基に、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態の振動構造に関する研究を進めてきた。その結果、 $\nu_1$  (全対称伸縮モード : a<sub>1</sub>') 基音や  $\nu_4$  (面内変角モード : e') プログレッションなど、1,800 cm<sup>-1</sup> 以下のエネルギー領域において、赤外高分解能分光や分子軌道計算からの結果と矛盾ない振動構造の帰属が得られている。 $\nu_3$  基音に関しては 1,492 cm<sup>-1</sup> の帰属を支持する結果が得られている。 $\nu_3$  基音が 1,050 cm<sup>-1</sup> との説に対応して、我々は  $\nu_1$  基音領域 (1,050 cm<sup>-1</sup>) の LIF 分散ケイ光スペクトルを 2 cm<sup>-1</sup> 程度の分解能で測定し (通常は分解能 10 cm<sup>-1</sup> 程度)、この領域に  $\nu_1$  基音以外に  $\nu_1$  基音バンドに近い遷移強度をもつ振動準位が存在することを明らかにした [3]。さらに、この新たな準位は <sup>14</sup>NO<sub>3</sub> では  $\nu_1$  の高エネルギー領域 (1,055 cm<sup>-1</sup>) にあるのに対して、<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> では低領域に存在すること、および、 $\nu_1$  基音に関しては <sup>14</sup>NO<sub>3</sub> と <sup>15</sup>NO<sub>3</sub> の同位体シフトが -2 cm<sup>-1</sup> 程度 (<sup>14</sup>NO<sub>3</sub> < <sup>15</sup>NO<sub>3</sub>) であり、通常とは逆のシフトであることも見出した。 $\nu_1$  プログレッションの2倍音、および、3倍音準位においては、それぞれ +4、および、+8 cm<sup>-1</sup> の通常の“負”の同位体シフト (<sup>14</sup>NO<sub>3</sub> > <sup>15</sup>NO<sub>3</sub>) であることから、 $\nu_1$  基音の同位体シフトは、常識的に期待される +2.0 ~ +2.5 cm<sup>-1</sup> 程度と推定され、-2 cm<sup>-1</sup> の測定値は、明らかに異常である。このため、新たに確認された振動準位は a<sub>1</sub>' 対称性準位であり、 $\nu_1$  基音 (a<sub>1</sub>') の異常な同位体シフトは、この a<sub>1</sub>' 準位と  $\nu_1$  との Fermi 型の相互作用によるため、と解釈した。この新たに確認された準位が  $\nu_3$  基音 (e') であるなら、赤外活性であるが、赤外高分解能分光では、この領域に振動バンドは観測されておらず、新たに確認された振動準位が赤外不活性の a<sub>1</sub>' 対称性準位であることを支持している (なお、他の e' 準位のほとんどは、赤外吸収、および、ケイ光スペクトルの双方に観測されている)。

新たに観測された a<sub>1</sub>' 対称性振動準位は、4つの振動数 ( $\omega_1 = 1,050$  cm<sup>-1</sup>、 $\omega_2 = 750$  cm<sup>-1</sup>、 $\omega_3 = 1,492$  (~1,050) cm<sup>-1</sup>、 $\omega_4 = 380$  cm<sup>-1</sup>) を考慮すると、 $\nu_4$  振動モードの3倍音  $3\nu_4$  (a<sub>1</sub>') への帰属以外、可能性はない。D<sub>3h</sub> 対称性分子の非縮退電子状態 (NO<sub>3</sub> の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態) の非縮退振動モードの3倍音は、 $l = \pm 3$  の a<sub>1</sub>' と a<sub>2</sub>' の2準位、および、 $l = \pm 1$  の e' の3つの準位に分裂する。 $\nu_4$  の3倍音に関しては、e' 準位が 1,173 cm<sup>-1</sup>、さらに a<sub>2</sub>' が 1,216 cm<sup>-1</sup> に観測されている [4]。新たに観測された a<sub>1</sub>' 準位を  $3\nu_4$  (a<sub>1</sub>') と帰属すると、a<sub>1</sub>' と a<sub>2</sub>' の分裂幅が 160 cm<sup>-1</sup> 程度となり、かなり異常である (通常、つま

り、振電相互作用などが無い非縮退電子状態の場合、この2準位に分裂はほとんど無い [5]。しかし、これら2つの準位の中心のエネルギー ( $1,135 \text{ cm}^{-1}$ ) は、2倍音の  $a_1'$  準位エネルギー ( $754 \text{ cm}^{-1}$ ) からの単純計算、 $2/3 \times (1135 \text{ cm}^{-1}) = 756 \text{ cm}^{-1}$  と良い一致を示し [6]、 $\text{NO}_3$  の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の場合、この非縮退振動モードの3倍音  $3\nu_4$  に、何らかの相互作用が起こっている可能性がある。本研究では、この相互作用に関して考察を行った。

【結果】 Hirota は  $\text{NO}_3$  の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態において、不對電子の運動と縮退振動との間に強い相関があるという実験事実に基づき、非縮退電子状態であっても、縮重振動の励起により、電子軌道角運動量が生じ、 $K = \tilde{\Lambda} + l$  ([6] では  $\bar{\Lambda} = \Lambda + l$  と記述) が保存量 (良い量子数) となる説を提案した [6]。ここで、 $\tilde{\Lambda}$  は縮重振動により生じる擬似的な電子軌道角運動量である。この説によると、今回のシステムでは  $\nu_4$  の3倍音の1つの成分  $|K = +3; \tilde{\Lambda} = 0; \nu_4 = 3, l = +3\rangle$  は  $|+3; +1; 3, +2\rangle$ 、 $|+3; +2; 3, +1\rangle$  および  $|+3; +3; 3, 0\rangle$  の3つの寄与をもつ。さらに、 $\nu_4$  の3倍音の他方  $|-3; 0; 3, -3\rangle$  は  $|-3; -1; 3, -2\rangle$ 、 $|-3; -2; 3, -1\rangle$  と  $|-3; -3; 3, 0\rangle$  の3つの寄与をもつので、 $|+3; 0; 3, +3\rangle$  と  $|-3; 0; 3, -3\rangle$  は、それぞれの前2つの成分間に対する6次の振電相互作用 (前2つの成分に対して、それぞれ  $(q_+^2 Q_+^4 + q_-^2 Q_-^4)$  と  $(q_+^4 Q_+^2 + q_-^4 Q_-^2)$ ) をもつことになる。この6次の相互作用は3次振電相互作用の2次相互作用 (それぞれ  $(q_+ Q_+^2 + q_- Q_-^2)^2$  : Hirota 型 [7]、および、 $(q_+^2 Q_+ + q_-^2 Q_-)^2$  : dynamical-Jahn-Teller 型) とみなせる相互作用である。振電相互作用の典型である Renner-Teller 相互作用の場合、6次相互作用は4次相互作用 ( $q_+^2 Q_+^2 + q_-^2 Q_-^2$ ) より弱い、8次の相互作用 ( $q_+^4 Q_+^4 + q_-^4 Q_-^4$ ) より強い。前者は  ${}^2\Pi$  電子状態の直線分子に関して、振動準位 ( $\omega_4 = 380 \text{ cm}^{-1}$ ) に匹敵する大きな分裂を生じ、後者は  ${}^2\Delta$  電子状態に対して、 $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  程度の分裂を生じることが知られている。したがって、今回の  $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$  程度の分裂は、6次の振電相互作用と解釈可能である。 $3\nu_4 (a_1')$  へのバンドの強い強度は、 $3\nu_4 (a_1')$  準位がゼロ振動準位と上記 Hirota 型と dynamical-Jahn-Teller 型の振電相互作用が1次で可能であり、ゼロ振動準位の振動波動関数が  $3\nu_4 (a_1')$  準位の関数に混じることが期待されるので、この  $\nu_1$  基音に匹敵する強い強度は、0-0 バンドの強度の一部と考えられる。 $3\nu_4 (a_1')$  と  $3\nu_4 (a_2')$  準位の波動関数の主な成分は、それぞれ  $|+3; 0; 3, +3\rangle + |-3; 0; 3, -3\rangle$  と  $|+3; 0; 3, +3\rangle - |-3; 0; 3, -3\rangle$  で表され、前者は強度が倍になるものの、後者は打ち消されることになり、実験結果と矛盾しない。ただし、上記 Hirota 型、および、dynamical-Jahn-Teller 型の振電相互作用の定量的考察と、他の  $\nu_4$  準位での考察は検討段階にある。上記の解釈を確認するために、現在、4 光波混合分光法による回転構造を分離したスペクトルの測定を試みている。

1) M.E. Jacox, "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 11, 2012).

2) J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007).

3) 福島、石渡、第13回分子分光研究会 L17 (2013)、第7回分子科学討論会 2A20 (2013)、および、68<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper WJ03.

4) K. Kawaguchi, private communication.

5) T. Oka, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410 (1967).

6) E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 99 (2015).

7) E. Hirota, K. Kawaguchi, T. Ishiwata, and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **95**, 771 (1991).