

### 3A04 NO<sub>3</sub> $\tilde{B}^2E'$ – $\tilde{X}^2A_2'$ 遷移の 4WM と LIF スペクトル

( 広島市大 情報 ) 福島 勝、石渡 孝

#### 4WM and LIF spectra of the NO<sub>3</sub> $\tilde{B}^2E'$ – $\tilde{X}^2A_2'$ transition

( Hiroshima City Univ. ) Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

【序】NO<sub>3</sub> は大気汚染に関わる窒素酸化物 ( NO<sub>x</sub> ) の1つである。NO<sub>3</sub> は赤色領域に強い光吸収 (  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  遷移 ) をもち、 $\tilde{B}$  状態には振動励起による分解過程が存在する。したがって、NO<sub>3</sub> は日中には光分解するが、夜の大気化学では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をもたれてきた。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  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の振動構造にある。ν<sub>3</sub> ( 非対称伸縮モード : e' ) 基音の帰属は、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。 $\tilde{X}^2A_2'$  状態は、気相での赤外高分解能吸収分光 [3] の他、マトリックス内での赤外吸収分光 [4]、( 負イオン NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の ) 光電子スペクトル [5]、ケイ光分散スペクトル [6]、共鳴 4 光波混合分光 [7] などの手法により観測されており、その振動構造に関してそれぞれの観点から議論されている。本発表では、これらを総括して議論したい。

【実験】我々は  $\tilde{X}^2A_2'$  状態に関する上記分光手法のうち、 $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  遷移のケイ光分散スペクトルと 2 色共鳴 4 光波混合スペクトルの測定を行っている [6, 7]。これら実験手法の詳細は、紙面の関係上、省略する。

【結果および考察】気相での赤外吸収分光では、(1) 上記の新たな帰属で ν<sub>3</sub> 基音とされる領域 ( 1,050 cm<sup>-1</sup> ) に振動遷移は観測されない [8]、(2) 新たな帰属で ν<sub>3</sub> + ν<sub>4</sub> 結合音 ( ν<sub>4</sub>: 非対称変角モード : e' ) 基音とされる領域 ( 1,492 cm<sup>-1</sup> ) に a<sub>1</sub>' と e' バンドの 2 つが観測されているのみである [3]。この 2 つの事実は、従来の帰属を支持している。

マトリックス中の赤外吸収分光では、<sup>14</sup>N と <sup>15</sup>N、および、<sup>16</sup>O と <sup>18</sup>O の全ての同位体種に関して測定が行われた [4]。このうち、N<sup>16</sup>O<sub>3</sub> と N<sup>18</sup>O<sub>3</sub> は D<sub>3h</sub> 対称性のため、e' 基音は 1 つのバンドとして観測されるが、N<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O と N<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sub>2</sub> は C<sub>2v</sub> のため、この基音は a<sub>1</sub> と b<sub>2</sub> の 2 つに分裂する。e' の結合音 ( 倍音ではない ) は D<sub>3h</sub> と C<sub>2v</sub> で、それぞれ a<sub>1</sub>'、a<sub>2</sub>'、e' の 3 つ ( ただし、e' のみ赤外活性 )、および、a<sub>1</sub> と b<sub>2</sub> それぞれ 2 つの計 4 つに分裂する。マトリックス中の 1,492 cm<sup>-1</sup> バンドは、D<sub>3h</sub> 種が 1 つ、C<sub>2v</sub> 種は 3 つに分裂して観測 ( ただし、N<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O 種は <sup>14</sup>N と <sup>15</sup>N の何れの同位体種でも、1 つのバンドが弱く、これが NO<sub>3</sub> でない可能性もある ) され、従来と新たな帰属の 2 つの何れかに結論を下すことはできない。新たな帰属 ( e' の結合音 ) の場合、4 つ観測されるはずの 1 つが、何らかの理由で観測されない、という解釈、従来 ( e' の基音 ) の帰属の場合、2 つの一方が他の振動準位と相互作用し分裂して、計 3 つに観測されるという解釈が可能だからである。

光電子スペクトルとケイ光分散スペクトルで最も特徴的なのは、Δν = 0, ±1, ±2, ±3 … の ν<sub>4</sub> プログレッションが明瞭に観測される、ということである ( 通常 e' モードの奇数倍音は Franck-Condon 禁制である )。光電子スペクトルでは、これを  $\tilde{X}^2A_2'$  基底電子状態と  $\tilde{B}^2E'$  励起状態との Herzberg-Teller ( pseudo-Jahn-Teller ) 振電相互作用による考え、 $\tilde{B}^2E'$  状態の一部が  $\tilde{X}^2A_2'$  に混じることにより、負イオン NO<sub>3</sub><sup>-</sup> から NO<sub>3</sub>  $\tilde{B}$

$2E'$  状態 + 光電子への電子遷移  $\langle \Psi_e^{Xe} | M_e | \Psi_e^- \rangle$  に  $\langle \chi_v^X | Q(v_4) | \chi_v^- \rangle \langle \psi_e^{Be} | M_e | \psi_e^- \rangle$  の寄与が生じ、奇のプログレッションを引き起こしている、と解釈している [5] (ここで、 $\Psi_e^{Xe}$  と  $\Psi_e^-$  は、それぞれ、 $\text{NO}_3 \tilde{X}^2A_2'$  状態 + 光電子 と 負イオン  $\text{NO}_3^-$  の”全”波動関数 ( “振電”波動関数 )、 $\psi_e^{Xe}$  と  $\psi_e^-$  は  $\text{NO}_3 \tilde{X}^2A_2'$  状態 + 光電子 と 負イオン  $\text{NO}_3^-$  の”電子”波動関数、 $\chi_v^X$  と  $\chi_v^-$  は  $\text{NO}_3 \tilde{X}^2A_2'$  状態 と 負イオン  $\text{NO}_3^-$  の”振動”波動関数を表す )。

$B^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  ケイ光分散スペクトルの  $v_4$  プログレッションを同様に解釈すると、この寄与が  $\langle \chi_v^B | Q(v_4) | \chi_v^X \rangle \langle \psi_e^B | M_e | \psi_e^X \rangle$ 、つまり、電子項が  $B^2E'$  状態内遷移モーメントとなり、この解釈が適用できないことが判る。我々は、この原因が Franck-Condon 因子を有効 ( $\langle \Psi_{ev}^B | M_e | \Psi_{ev}^X \rangle = \langle \chi_v^B | \chi_v^X \rangle \langle \psi_e^B | M_e | \psi_e^X \rangle$ ) とし、そのズレを振電相互作用として取り扱ったこと、つまり Born-Oppenheimer ( もしくは crude adiabatic ) 近似の採用に問題があると考え、 $\text{NO}_3$  の場合、これを”振電”波動関数 ( $\langle \Psi_{ev}^B | M_e | \Psi_{ev}^X \rangle$ ) のまま取り扱うべきと考えた。このように考えると、 $\Gamma(\Psi_{ev}^B) \otimes \Gamma(M_e) \otimes \Gamma(\Psi_{ev}^X) = E' \otimes a_1' \otimes e' \otimes A_2' \otimes a_1' \in a_1'$  および、 $\Gamma(\Psi_{ev}^B) \otimes \Gamma(M_e) \otimes \Gamma(\Psi_{ev}^X) = E' \otimes a_1' \otimes e' \otimes A_2' \otimes e' \in a_1'$  なので、全てのプログレッションが  $B^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  の面内電子遷移モーメント  $e'$  の電子項で振電遷移可能となる。もちろん、この振電波動関数としての取り扱い ( つまり、 $\Psi_{ev}^X = \psi_e^X \chi_v^X$  ではなく、 $\Psi_{ev}^X$  のまま ) は、光電子スペクトルの  $v_4$  プログレッションも問題なく説明できる。( なお、光電子スペクトルの振電バンド強度の励起光偏光に対する異方性も、光電子波動関数の異方性として説明可能である。 )

なぜ  $\text{NO}_3$  では ( 正確には、 $\text{NO}_3$  の3つの  $B^2E'$ 、 $A^2E''$ 、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態では ) 振電波動関数としての取り扱う必要があるのかは、各電子状態の不对電子の入った分子軌道の性質によると考えている。 $\text{NO}_3$  と同じ分子軌道構造をもつ ( もちろん、電子配置は異なる )  $\text{BF}_3$  の構造は、良く検討され [9]、HOMO 以下の3つの分子軌道、 $1a_2'$ 、 $4e'$ 、 $1e''$  のうち、2つの ' 軌道は3つの O の各 N-O 結合に垂直で、かつ、面内にある  $2p_y$  AO から成り、残りの '' 軌道は3つの O の  $2p_z$  AO ( 面外の  $2p$  軌道 ) から成る非結合性分子軌道であり、何れも N の寄与はほとんどない。特に、2つの ' 軌道は3つの O の間に、相互作用がほとんどない。このため、 $D_{3h}$  での3つの O の  $C_3$  構造は変形し易く、かつ、それぞれの O の電子の局在化も期待される。したがって、分子振動 ( ここでは、特に、 $v_4$  振動 ) とともに電子も同様な運動を被ることが期待され、 $\psi_e^X$  と  $\chi_v^X$  が強く結合し、 $\Psi_{ev}^X$  として振る舞うと考えられる。なお、上記の分子軌道の検討は、単純なレベルであるが、注目する3つの分子軌道の形は、より高度な量子化学計算レベルでも再現されている [10]。

<sup>1)</sup> 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).

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

<sup>3)</sup> K. Kawaguchi, R. Fujimori, J. Tang, T. Ishiwata, *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013) 他.

<sup>4)</sup> M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008).

<sup>5)</sup> A. Weaver, D. W. Arnold, S. E. Bradforth, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **94**, 1740 (1997).

<sup>6)</sup> 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 他.

<sup>7)</sup> 福島、石渡、廣田、第16回分子分光研究会 L10 (2016)、および、72<sup>nd</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper RF01.

<sup>8)</sup> K. Kawaguchi, private communication.

<sup>9)</sup> H. B. Gray, "Electrons and Chemical Bonding", W. A. Benjamin Inc., New York (1965); Open Source Tex Books, [https://archive.org/details/ost-chemistry-electrons\\_chemical\\_bonding](https://archive.org/details/ost-chemistry-electrons_chemical_bonding) (retrieved July 29, 2016); 日本語版、田中郁三、三輪誠 共訳、“分子と結合”、化学同人 (1966).

<sup>10)</sup> W. Eisfeld and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **113**, 5587 (2000).