

NO₃負イオン光電子スペクトル帰属と 振動電子相互作用

総研大 ○廣田榮治

Assignment for the NO₃ anion photoelectron spectra and the vibronic interaction

○Eizi Hirota

The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa, Japan

【Abstract】 The NO₃ anion photoelectron spectra showed anomalous v_4 progressions, which Neumark et al. explained by the Herzberg-Teller (H-T) interaction between the B-excited and X-ground states through the v_4 mode. The present study pointed out this H-T mechanism to be supplemented by $\Delta v_4 = 2$ transitions and thus succeeded in explaining all the experimental data: photoelectron, IR, and LIF/DF in a consistent way.

【序】 Neumark ら [1] は NO₃ アニオンの光電子スペクトルが、正常な v_1 に加えて v_4 progression を示すことを見出し、Herzberg-Teller (H-T) 効果により中性 NO₃ フリーラジカル v_4 状態が B 電子励起状態の性格を帯びるためであると説明した。観測スペクトルを再現するために必要な H-T parameter は 2339 cm^{-1} 以上であったが、Neumark は、NO₃ フリーラジカル基底状態の構造が完全な平面正三角形であるという高分解能赤外分光の結果 [2,3] と大きくは矛盾していないと主張した。ところが Neumark の結果を再現した分子軌道計算による v_4 PES (potential energy surface) [4] では、中心 D_{3h} 配置に高さが 48 cm^{-1} の山があり、これは v_4 振動数 365 cm^{-1} と比べて無視できない。実際 Stanton [5,6]はこの PES から v_4 振動に関する非調和ポテンシャル定数を計算したが、それらは赤外分光からえられた分子定数を再現するには一桁大きすぎるものであった。最近山田、Ross [7] は光電子スペクトルが v_4 振動量子数の 2 単位変化で説明できることを指摘した。

【NO₃ 基底電子状態における不對電子の運動】 廣田[8,9]は、高分解能赤外分光によってえられた 1 次のコリオリ結合定数、スピン・軌道相互作用定数などのデータを詳細に比較検討し、NO₃ 電子基底状態において、不對電子は、分子内振動、すなわち分子骨格の運動に密着して行動していると結論した。すなわち、例えば v_4 のような縮重振動の基音励起状態の波動関数は、重ね合わせの原理から、振動励起の項と電子励起の項の重ね合わせ：

$$C_1^{(10)}|\ell = \pm 1, A = 0\rangle + C_1^{(01)}|\ell = 0, A = \pm 1\rangle$$

により表すことができる。 A, ℓ 個別ではなく、 $\bar{A} = A + \ell = \pm 1$ が重要な役割を果たしている。

【光電子スペクトルの帰属】 以上の結果をふまえて光電子スペクトルを再検討するため、Weaver ら[1]と山田、Ross [7]の帰属を Table 1 に比較して示した。

Table 1. The 266 nm photoelectron spectrum of the NO_3^- anion assigned by Weaver et al. [1] and Yamada, Ross [7]: $\text{NO}_3 (v_1', v_4') \leftarrow \text{NO}_3^- (v_1'', v_4'')$

Observed peak/ cm^{-1}	Intensity	Weaver et al. [1]	Yamada, Ross [7]
-339	0.063	(0,1) \leftarrow (0,1)	(0,1) \leftarrow (0,1)
0	0.416	(0,0) \leftarrow (0,0)	(0,0) \leftarrow (0,0)
363	0.171	(0,1) \leftarrow (0,0)	(0,3) \leftarrow (0,1)
758	0.096	(0,2) \leftarrow (0,0)	(0,2) \leftarrow (0,0)
1057	0.336	(1,0) \leftarrow (0,0)	(1,0) \leftarrow (0,0)
1420	0.096	(1,1) \leftarrow (0,0)	(0,4) \leftarrow (0,0)
1831	0.060	(1,2) \leftarrow (0,0)	(1,2) \leftarrow (0,0)
1936	0.080		
2163	0.122	(2,0) \leftarrow (0,0)	(2,0) \leftarrow (0,0) (0,6) \leftarrow (0,0)

両者の間の主な相違点は 363, 1420 cm^{-1} に観測されている二つのピーク、とくに前者に対する解釈である。これを Weaver らは v_4 progression を指示するもっとも重要な実験事実としているが、山田、Ross は $\Delta v_4 = 2$ のホット遷移で説明している。これら以外に両者には大きな差異はなく、スペクトルフィットの標準偏差も 25.4, 24.6 cm^{-1} と大差はない。赤外分光の結果が示唆しているように、光電子スペクトルの上の状態は振動項と電子項の和であり、したがって H-T 機構と $\Delta v_4 = 2$ 遷移を考慮して説明するのがもっとも妥当である。

【結果・考察】 量子力学重ね合わせ原理により NO_3 電子基底状態の振動状態は、振動主体の項と電子主体の項の 1 次結合で表されることが明らかになり、長年問題であった H-T mechanism のみによる光電子スペクトルの説明は $\Delta v_4 = 2$ 遷移を併せ考慮することにより妥当なものとなった。この結果 IR/LIF/DF と photoelectron の分光結果の間の矛盾が一掃された。振電相互作用の標準的な表式[10]を流用して H-T interaction parameter を求めてみると 888 cm^{-1} となり、Neumark らの下限值 2339 cm^{-1} の 1/3 ほどになる。今回えられた結果が満足すべきものであることを示している。

【参考文献】

- [1] A. Weaver et al., J. Chem. Phys. 94, 1740 (1991).
- [2] T. Ishiwata et al., J. Chem. Phys. 82, 2196 (1985).
- [3] K. Kawaguchi et al., J. Chem. Phys. 93, 951 (1990).
- [4] M. Mayer et al., J. Chem. Phys. 100, 899 (1994).
- [5] J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 126, 1134309 (2007).
- [6] J. F. Stanton, Mol. Phys. 107, 1059 (2009)..
- [7] 山田耕一, S. Ross, 96 回日化春季年会, Paper 2E6-28 (2016).
- [8] E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. 310, 99 (2015).
- [9] 廣田榮治, 97 回日化春季年会, Paper 1B1-27 (2017).
- [10] E. Hirota et al., J. Chem. Phys. 95,771 (1991).