

NO₃ \tilde{X}^2A_2' システムの振電構造

Vibronic structure of the NO₃ \tilde{X}^2A_2' system

福島 勝、石渡 孝
広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata
Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

We are studying the \tilde{X}^2A_2' state of NO₃ under jet cooled condition, applying the laser induced fluorescence (LIF) and two-color resonant four-wave mixing (2C-R4WM) techniques. Electronic structure of NO₃ is thought to be similar to that of BF₃, and the latter has been well studied in some text books [1, 2]. The electronic structure has special characteristics on the highest occupied molecular orbital (HOMO); i.e. HOMO is localized only on each of three F's and has no contribution on the center atom, B. For NO₃, the HOMO corresponds to singly occupied molecular orbital (SOMO), and, in the \tilde{X}^2A_2' state (\tilde{A}^2E' and \tilde{B}^2E'' , too) of NO₃, the un-paired electron is localized only on three O's and has no contribution on N, and it is naturally expected the degenerated vibrations strongly affect the electron motion, which can be referred as “degenerate-vibrationally induced vibronic coupling” on the non-degenerate electronic state. The SOMO situation of NO₃ has been confirmed by high-level quantum chemical computation [3]. It is thought that all of the characteristic features of the vibrational structure of the \tilde{X}^2A_2' state can be understandable adopting the vibronic coupling mechanism. One of the features is a unexpectedly large spin splitting of 1_0 (= N_K) of the $3\nu_4$ (a_1) level observed by 2D-R4WM [4], and this splitting can be understandable as the good quantum number behavior of P (= $K_v + \Sigma = \Lambda + l + \Sigma$) derived from the coupling.

我々はレーザー誘起ケイ光法 (LIF)、および、2色共鳴4光波分光法 (2C-R4WM) を利用して、NO₃ \tilde{X}^2A_2' システムの振動構造の解明を進めている。NO₃ の電子構造は、BF₃ のそれと類似と考えられる。化学結合に関する教科書でも述べられている [1, 2] ように、BF₃ に代表される AB₃ 型分子の分子軌道には大きな特徴がある。それは、AB₃ 型分子の最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital; HOMO) は、3つの B 原子上にのみ分布をもち、中央の A 原子上にはもたない、ということである。NO₃ の場合、HOMO は不対電子軌道 (SOMO) であり、NO₃ の \tilde{X}^2A_2' 状態 (\tilde{A}^2E' と \tilde{B}^2E'' も同様である) は、不対電子が 3つの酸素原子上にのみ局在化した存在分布をもち、中央の窒素原子上には分布をもちない、ということになる。この状況は、実際、高い分子軌道計算レベル (MC-SCF/AVDZ-f) でも、裏付けられている [3]。このため、SOMO は非結合性分子軌道であり、不対電子は N-O 化学結合に関与しておらず、したがって、不対電子が O 原子の運動に追従することは容易に予想できる。つまり、NO₃ \tilde{X}^2A_2' システムの場合、縮重振動により不対電子も縮重運動を被り、電子状態が非縮重 \tilde{X}^2A_2' 電子状態であっても、(電子) 軌道角運動量が生じる。我々は、この軌道角運動量 (の分子軸への射影) Λ を、

縮重電子状態の Λ に対して Λ_i で表し、この縮重振動により生ずる振電相互作用を “縮重振動誘起振電相互作用” と呼ぶことにした。

我々は、これまでの LIF と 2C-R4WM の実験から、 \tilde{X}^2A_2' 状態の振動構造に関して、いくつかの特徴的な実験結果を得ている。特に特徴的なものは以下の3つである。

(1) \tilde{B}^2E'' 状態のゼロ振動準位からの LIF 分散ケイ光 (DF) スペクトルに v_4 縮重振動モードのプログレッションが $4_n, n = 0, 1, 2 \dots$ として現れ、さらに、非縮重振動モードのプログレッションのようにその強度に交互性がない (通常、縮重振動モード D のプログレッションは、 l 選択側により、 $D_n, n = 0, 2, 4 \dots$ と現れる、もしくは、奇数の n が現れても、その強度に n に関する奇偶の交互性が現れる)。

(2) \tilde{B}^2E'' 状態のゼロ振動準位からの LIF 分散ケイ光 (DF) スペクトルに v_4 の3倍音 $3v_4(a_1')$ への遷移が強く現れる。

(3) 2C-R4WM スペクトルでは、今のところ a_1' 準位への遷移のみ観測され、 v_1 基音の $1_0 (= N_K)$ 回転準位のスピン分裂は、我々の装置分解能 ($\sim 0.04 \text{ cm}^{-1} \times 2$) 以下であるのに対して、 $3v_4(a_1')$ 準位では、かなり大きく、スピン分裂は 0.27 cm^{-1} であり、ゼロ振動準位のスピン分裂と比較して 10 倍以上大きい。

これらの特徴は、上記 “縮重振動誘起振電相互作用” で、矛盾なく理解可能である。

(1) の場合、“縮重振動誘起振電相互作用” により、 v_4 振動準位では Λ_i が生じ、しかも、この相互作用が強いため、振動角運動量 (の分子軸への射影) l は良い量子数 (good quantum number) ではなく、 $K_v = l + \Lambda_i$ が良い量子数となる (ここで、通常 $K = l + \Lambda_i$ で表される K を、回転の K と区別するため K_v と記した)。したがって、 v_4 振動準位は、 $v_4(e')$ モードの振動準位 $|K_v\rangle|v_4, l\rangle$ としてではなく、振電準位 $|K; v_4, l\rangle$ として振る舞う、として解釈可能である。これは、言い換えると、Herzberg の言う $R_{e'v'e''v''} = \int \psi_v' \psi_v'' d\tau_v \int \psi_e' M_e \psi_e'' d\tau_e$ (II,8) でなく、 $R_{e'v'e''v''} = \int \psi_{e'v'} M_e \psi_{e''v''} d\tau_{ev}$ (II,19) として取り扱うべき、ということに相当する [5]。

(2) は、紙面の都合上、および、主な議論は、既に、報告済み [6] なので、省略する。

(3) の場合、“縮重振動誘起振電相互作用” により、 $R = K_v + \Sigma = l + \Lambda_i + \Sigma$ が良い量子数となる。このため、 $3v_4(a_1')$ の 1_0 準位の分裂は、スピン分裂ではなく、 P -type doubling として解釈可能である。

[1] H. B. Gray, “Electrons and Chemical Bonding”, W. A. Benjamin Inc., New York NY (1965); Open Source Tex Books, 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)。

[2] F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, 2nd ed., Wiley-International, New York NY (1971); 日本語版、中原勝儼 訳、“群論の化学への応用”、丸善 (1980)。

[3] W. Eisfeld and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **113**, 5587 (2000)。

[4] M. Fukushima and T. Ishiwata, 73rd ISMS, paper WD02 (2018)。

[5] G. Herzberg, MM III, D. van Nostrand Company, LTD., Princeton NJ (1967). (本文、式直後は、文献中の式番号。)

[6] 例えば、福島、石渡、第15回分子分光研究会、福岡、講演番号 L13 (2015)。