

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：12702

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009~2011

課題番号：21550009

研究課題名（和文） 基本的NO<sub>x</sub>分子：NO<sub>3</sub>ラジカルの動的分子構造研究課題名（英文） Dynamical molecular structure of the NO<sub>3</sub> radical: a fundamental NO<sub>x</sub> molecule

研究代表者

廣田 榮治 (HIROTA Eizi)

総合研究大学院大学・学融合推進センター・特任研究員

研究者番号：30011464

研究成果の概要（和文）：Stanton が理論計算から提案した振動帰属を分光実験により検討し、従来の帰属が正しいことを明らかにした。振電相互作用の重要な一因子として、不対電子と縮重振動の対称軸まわりの角運動量が強く結合していることを見出した。*B-X*, 0-0 バンドの一部を、遷移周波数の和・差の規則やゼーマン効果により帰属することに成功した。

研究成果の概要（英文）：We have experimentally examined a theoretical proposal made by Stanton on the vibrational assignment and have established the traditional assignment to be correct. We have discovered the angular momenta along the symmetry axis, of the unpaired electron orbital and the degenerate vibrational motions to be coupled strongly, which is a most important vibronic coupling mechanism. We have succeeded in assigning some part of the *B-X*, 0-0 band, based upon ground-state combination differences of the transition frequencies and Zeeman effects.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：NO<sub>x</sub>分子、硝酸ラジカル、振電相互作用、赤外スペクトル、動的分子構造

## 1. 研究開始当初の背景

地球大気の主成分：窒素と酸素から成り立つ窒素酸化物 NO<sub>x</sub> は、微量成分ながら、大気科学の諸過程の鍵を握る重要な分子集団である。NO<sub>x</sub> の添え字 *x* は 0.5~3.0 に亘るが、その大部分は分光法によってよく研究され、観測されたスペクトルは、これら分子の構造や物性のみならず、関与する化学過程での役割を理解するのに重要不可欠なものとなっている。その中で NO<sub>3</sub> (硝酸ラジカル) は、

いまだに良く理解されていない多くの面をもつ、唯一ともいえる例外分子である。このフリーラジカルの存在は、可視部の吸収などにより、かなり古くから知られてはいたが、分子構造を始めその特性はほとんど解明されていなかった。1983年に初めてレーザー誘起蛍光法による研究が行われ、電子基底状態の基準振動が決定された。本研究班は、この結果を基に、1492 cm<sup>-1</sup>にある *v*<sub>3</sub> バンドを赤外半導体レーザー分光法によって観測解

析し、回転構造から電子振動基底状態の分子構造が平面正三角形  $D_{3h}$  であることを確証した。このバンドはいくつかの異常を示した。電子励起状態、とくに  $B^2E$  状態との振電相互作用によるものと推定されていたが、 $B$  状態についての情報が不十分なために、半定量的な解析に留まっていた。

このような状況にあった 2007 年、Stanton は *ab initio* 計算の結果から、 $\nu_3$  バンドは  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近にあり、 $1492 \text{ cm}^{-1}$  バンドは  $\nu_3 + \nu_4$  に帰属されるという結果を発表した。従来の振動帰属を Assign I、Stanton の帰属を Assign II と呼ぶことにする。本研究班は、Stanton の発表直後、彼の予測した  $\nu_3$  バンドをフーリエ変換赤外分光法で検出することを試みたが、 $700 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  領域には、 $1492 \text{ cm}^{-1}$  バンドの  $1/10$  より強い吸収は検出できなかった。後に Stanton は強度計算を行い、彼の  $\nu_3$  バンドは  $1492 \text{ cm}^{-1}$  バンドの  $1/600$  程度の強さであることを見出した。この強度では電子振動基底状態からの遷移を直接吸収法によって検出することは不可能である。

本研究班は、 $\text{NO}_3$  の分子科学や関連分野における重要性にかんがみ、高分解能分光によってこの分子に関する研究をさらに推し進めることとした。電子基底状態における振動帰属や振電相互作用はその中の重要な 2 課題である。

## 2. 研究の目的

$\text{NO}_3$  フリーラジカルの分子構造や動的な振舞を、とくに強いといわれている振電相互作用を中心に、高分解能分光法により追究し、このユニークな分子の特性を詳細に解明し、理解することが最終目標である。それ至る過程で、具体的には

- (1) Stanton により提起された電子基底状態の振動帰属を明確に決定する。
- (2) 電子基底状態の高分解能振動スペクトルから振電相互作用について詳細な情報を導出する。
- (3)  $B-X, 0-0$  バンドを高分解能分光法で観測、解析し、電子励起状態の特性を明らかにする。この成果を通じて、振電相互作用の評価に寄与する。また  $B$  状態からの分散ケイ光を観測し、(1) の結果と合わせて、振動帰属をさらに確実なものにする。

## 3. 研究の方法

(1) フーリエ変換赤外分光法により、電子基底状態の振動回転バンドを観測、解析する。とくに Assign I, Assign II のいずれが正しいかを決着するために、 $1492 \text{ cm}^{-1}$  バンドを再観測、解析すると同時に、 $\nu_4$  状態からのホットバンドを観測する。Assign I では  $1492 \text{ cm}^{-1}$  バンドの上の状態は 1 個の  $E$  状態： $\nu_3$

であるが、Assign II では  $\nu_3 + \nu_4$  に帰属されており、この状態は  $A_1 + A_2 + E$  のサブ状態から成り立つので、 $\nu_4$  状態からのホットバンドは  $E-E$  type 1 個、 $A-E$  type 2 個が期待される。

以前本研究班は  $1492 \text{ cm}^{-1}$  バンドの  $K'=7$  周辺が摂動を受けていることを見出していたが、妥当な解釈が得られていなかった。この点も Assign I, Assign II の問題と関連しており、慎重に検討する。また 1 次のコリオリ結合定数が、調和力場解析からえられる値と大きく異なる点にも注目し、解決する。

(2)  $\text{NO}_3$  の分子線に高分解能可視吸収分光法を適用し、 $B-X, 0-0$  の回転構造を分離観測する (神戸大学との共同研究)。

(3)  $\text{NO}_3$ ,  $B$  状態,  $\nu = 0$  からの分散ケイ光を分子線状態で観測し、赤外スペクトルと相補的な情報をえる (広島市立大学との共同研究)。

## 4. 研究成果

(1) 高分解能フーリエ変換赤外分光法による電子基底状態の振動バンドの観測解析と振動帰属

$^{14}\text{NO}_3$  について  $\nu_4$  からのホットバンド ( $1127 \text{ cm}^{-1}$ ) と  $\nu_2/2\nu_4$  バンド ( $762 \text{ cm}^{-1}$ ) を測定するとともに、新しく  $\nu_4$  基音バンド ( $365 \text{ cm}^{-1}$ ) を観測した。 $^{15}\text{NO}_3$  についても  $\nu_4$  からのホットバンド ( $1113 \text{ cm}^{-1}$ ) と  $\nu_2/2\nu_4$  バンド ( $743 \text{ cm}^{-1}$ ) を新たに測定した。 $^{14}\text{NO}_3$  では  $\nu_2/2\nu_4$  が接近しているために、まだ十分な解析ができていないが、 $^{15}\text{NO}_3$  では両者が離れているので、 $\nu_2$  についてほぼ満足できる結果がえられた。 $^{14}\text{NO}_3$   $\nu_4$  バンドについての結果は、測定が high- $N$ ,  $K$  の遷移に限られているが、えられた分子定数は  $1492 \text{ cm}^{-1}$  および  $\nu_4$  からのホットバンドからえられた結果とよく一致した。

これらの赤外分光の観測結果を注意深く解析し、 $\nu_4$  からのホットバンドは、 $E-E$  type バンド、 $A-E$  type バンドそれぞれ 1 個ずつから成り立つこと、後者は  $1492 \text{ cm}^{-1}$  の上の状態 ( $\nu_3$ ) と相互作用をしている  $2\nu_2$  への遷移、すなわち  $2\nu_2 - \nu_4$  バンドであることを明確に結論した。 $\nu_2/2\nu_4$  バンドの解析からえられた  $\nu_2$  バンドの回転定数 (まだ予備的なものではあるが) もこの帰属と矛盾しない。これらの結果は、Assign II が振動回転理論による予測と全く両立しないことを明らかに示している。

$^{15}\text{NO}_3$   $\nu_4$  からのホットバンドでも 1 個の  $A-E$  バンドが観測され、 $2\nu_2 - \nu_4$  に帰属した。この結果も Assign I を支持する。

下記振電相互作用についての解析結果をふまえて慣性欠損の解析を行った。

これらの結果はすべて Assign I の正しいことを示しており、電子基底状態の振動帰属

の問題は解決した。

2重縮重振動のポテンシャル関数は軸対称回転放物面である。ところが、Stanton が用いた *ab initio* ポテンシャル曲面は、振電相互作用を過大に見積もったために、縮重振動のポテンシャルに3個の等価で対称に配置した“穴”を生み、そのために  $\nu_3$  振動は1個の *A* type 的なものと1個の *E* type 的なものに分裂する結果となった。このうち前者: *A* type 的なものが  $1000\text{ cm}^{-1}$  付近に現れると推定される。その赤外強度は当然きわめて小さい。

Stanton は、彼が用いた *ab initio* ポテンシャル曲面を平衡配置のまわりに基準座標で展開し、振動ポテンシャルの3次、4次非調和項を計算しているが、これらの項は、振動座標が少し大きくなると、容易に発散するほど大きなもので、振動座標による展開は明らかに成立しない。このことは **Assign II** では、回転定数の振動による変化、コリオリ結合定数、*l*-type doubling constants などの分子定数が定義できないことを意味する。換言すると、**Assign II** を採択するならば、*ab initio* ポテンシャル曲面から出発して、直接高分解能振動回転スペクトル線の周波数を計算し、実測のスペクトルと比較しなければならないことになる。このような取り扱いは全く行なわれておらず、現況では **Assign II** を取り上げる積極的な理由は見当たらない。

## (2) 振電相互作用

$\nu_4$ ,  $\nu_1 + \nu_4$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$  の4個 *E*-type バンドについて、1次のコリオリ結合定数と有効スピン・軌道相互作用定数の間に高い相関があることを見出した。この事実は、不對電子の対称軸まわりの軌道角運動量が振動の角運動量と強く結合していることを示している。実際、慣性欠損や遠心力歪定数は1次のコリオリ結合定数の実測値(調和力場からえられた値ではなく)によってよく再現できる。ただし、 $3\nu_4$ ,  $\nu_4 = \pm 1$  の状態については  $\nu_4 = \pm 3$  状態との混合をさらに詳しく検討する必要がある。

2種の角運動量の結合は、振電相互作用の重要な一例である。観測スペクトルには、まだ完全に理解されていない“振動”があり、これらが振電相互作用についてさらに情報を与える可能性があり、検討を続けている。

## (3) *B-X*, 0-0 バンドの観測、解析

電子基底状態の低い回転状態を用いた ground-state combination difference により多くの遷移を帰属し、ゼーマン効果を測定して帰属を確認した。その数は単一の電子振動状態に期待されるものよりはるかに多く、*X*, *A* 電子状態に付随した振動状態が、*B-X*, 0-0 から遷移モーメントを借りて観測されているものと考えられる。現在解析用プログラ

ムを作成し、微細構造の相対強度、ゼーマン効果の理論的表現を加えて、解析を進めている。

以上、本研究の成果は1個の分子:  $\text{NO}_3$  ラジカルに限られたものである。しかしながらこの分子は、 $\text{NO}_x$  の中で唯一高い対称性をもつフリーラジカルであり、特異でかつ重要な地位を占めている。それにも関わらず、可視部に現れるスペクトルは複雑で解析を阻み、現在までその素性がほとんど明らかにされていなかった。高分解能分光研究は1980年代になってようやく本格的になった。それでも、例えば電子振動基底状態の分子構造すら、それまでは  $D_{3h}$  と  $C_{2v}$  の間で決着せず、1985年の本研究班の赤外分光による研究で初めて平面正三角形であることが確立した。

この分子についての研究を困難なものにしている大きな理由の一つは、皮肉なことに、その高い対称性にある。非経験的分子軌道計算は、電子計算機の発達により近年目覚ましい進歩を遂げ、多くの実験は出発点で *ab initio* 計算による予測を行い、高い効率で進めるのが当たり前になっている。しかし、 $\text{NO}_3$  のような高い対称性の分子システムではかえって一義的な解を見出すことがしばしば困難である。その上  $\text{NO}_3$  は2個の二重縮重電子励起状態 *A*, *B* を近赤外、可視部にもち、電子基底状態を含めた3個の状態が強い振電相互作用で結合しているため、理論および実験の解析を困難なものにしている。今回の Stanton の予測は、photoelectron spectroscopy の異常を説明することに集中しすぎたためであろうか、振電相互作用を過大に見積もり、電子基底状態の振動構造に誤った結果をもたらすことになった。非経験的理論計算に対する深刻な警告である。

本研究は、数年にわたる詳細な高分解能分光研究を基に、理論計算の誤りを的確に指摘した。さらに振電相互作用についても、他に類をみない明確な規則性を結論した。振電相互作用は、多くの分子系で指摘されているが、その多くは仮定の域を出していない。この点  $\text{NO}_3$  はその高い対称性により、振電相互作用の一面が明確に示された。研究対象として傑出したものといえよう。

振動帰属の研究成果は下記論文①にまとめられ2011年初頭に発表された。しかしながら、この論文には赤外分光実験の部分は適切に記述されているが、残念ながら観測されたスペクトルの解釈は、非経験的理論計算の結果を尊重するあまり、大部分が不適切であり、一部には誤った振動回転帰属さえ含んでいる。学会報告②、④、⑥、⑦には正しい結果が与えられており、これらをまとめた論文はすでに作成されている。これは論文①を置き換えるもので、出来る限り早期に投稿、公

表したいと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① K. Kawaguchi, N. Shimizu, R. Fujimori, J. Tang, T. Ishiwata, I. Tanaka, Fourier transform infrared spectroscopy of the  $\nu_3$  hot band of  $\text{NO}_3$ , *J. Mol. Spectrosc.* 査読有, 268 (2011) 85-92.

DOI:10.1016/j.jms.2011.04.003

② Takashi Ishiwata, Yukio Nakano, Kentarou Kawaguchi, Eizi Hirota, and Ikuzo Tanaka, Analyses of the Infrared Absorption Bands of  $^{15}\text{NO}_3$  in the 1850-3150  $\text{cm}^{-1}$  Region, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 114 (2010) 980-986.

DOI: 10.1021/jp908386n.

[学会発表] (計 20 件)

① 福島勝 他、 $\text{NO}_3$  の SVL 発光スペクトル、日本化学会第 92 春季年会、平成 24 年 3 月 26 日、慶應義塾大学日吉。

② 廣田榮治、電子基底状態の  $\text{NO}_3$  ラジカルの慣性欠損と振電相互作用、日本化学会第 92 春季年会、平成 24 年 3 月 26 日、慶應義塾大学日吉。

③ 多田康平 他、 $\text{NO}_3$  および  $\text{NO}_2$  の超高分解能レーザー分光と磁場効果、第 5 回分子科学討論会、平成 23 年 9 月 23 日、札幌コンベンションセンター。

④ 廣田榮治、硝酸ラジカル  $\text{NO}_3$  における電子振動回転相互作用：電子基底状態の振動帰属、第 5 回分子科学討論会、平成 23 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター。

⑤ Shunji Kasahara *et al.*, Rotationally-resolved high-resolution laser spectroscopy and the Zeeman effects of the  $B^2E-X^2A_2$  transition of  $\text{NO}_3$ , 31<sup>st</sup> International Symposium on Free Radicals, 平成 23 年 7 月 25 日, Port Douglas, Australia.

⑥ Eizi Hirota, Rovibronic interactions in the  $\text{NO}_3$  radical: vibrational assignment in the ground electronic state, 31<sup>st</sup> International Symposium on Free Radicals, 平成 23 年 7 月 28 日, Port Douglas, Australia.

⑦ Eizi Hirota, Spectroscopic Studies on Free Radicals in the Gas Phase vs in the Matrix: A Recent Example of the  $\text{NO}_3$  Radical, MATRIX2011, Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species, 平成 23 年 7 月 14 日, University of British Columbia, Vancouver, Canada.

⑧ 多田康平 他、硝酸ラジカル  $\text{NO}_3$  の  $B-X$  遷移 0-0 バンドの超高分解能レーザー分光、第 11 回分子分光研究会、平成 23 年 5 月 21 日、広島市立大学。

⑨ 廣田榮治 他、電子基底状態における硝酸ラジカル  $\text{NO}_3$  の振動帰属、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 27 日、神奈川大学。

⑩ 廣田榮治 他、硝酸ラジカル  $\text{NO}_3$  における電子振動回転相互作用と Jahn-Teller 効果、第 4 回分子科学討論会 2010、平成 22 年 9 月 16 日、大阪大学。

⑪ 清水奈津子 他、フーリエ変換赤外分光による  $\text{NO}_3$  ラジカルのホットバンドの測定と解析、第 4 回分子科学討論会 2010、平成 22 年 9 月 16 日、大阪大学。

⑫ 多田康平 他、硝酸ラジカル  $\text{NO}_3$  の  $B-X$  遷移の超高分解能レーザー分光と磁場効果、第 4 回分子科学討論会 2010、平成 22 年 9 月 16 日、大阪大学。

⑬ Kentarou Kawaguchi et al., FTIR spectroscopy of  $\text{NO}_3$ : Observation and analysis of the 1127  $\text{cm}^{-1}$  band, 65<sup>th</sup> OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, 平成 22 年 6 月 23 日, Ohio State University, Columbus, Ohio, U. S. A.

⑭ Shunji Kasahara *et al.*, Ultrahigh-resolution spectroscopy and the Zeeman effect of the  $B^2E \leftarrow X^2A_2$  transition of nitric radical  $\text{NO}_3$ , 65<sup>th</sup> OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, 平成 22 年 6 月 23 日, Ohio State University, Columbus, Ohio, U. S. A.

⑮ Eizi Hirota et al., Rovibronic interactions in  $\text{NO}_3$ : Historical overview, present status and future prospect of high-resolution spectroscopic studies, 65<sup>th</sup> OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, 平成 22 年 6 月 23 日, Ohio State University, Columbus, Ohio, USA.

⑩ 廣田榮治 他、NO<sub>3</sub> ラジカルにおける電子振動回転相互作用、日本化学会第 90 回春季年会、平成 22 年 3 月 28 日、近畿大学。

⑪ 川口建太郎、High-resolution Infrared Spectrum of NO<sub>3</sub> and Vibrational Assignments、平成 21 年度日本分光学会年次講演会、平成 21 年 11 月 18 日、東京工業大学。

⑫ 笠原俊二 他、NO<sub>3</sub> ラジカルの B-X 遷移の超高分解能レーザー分光、第 3 回分子科学討論会、平成 21 年 9 月 24 日、名古屋大学。

⑬ Takashi Ishiwata *et al.*, Analyses of the infrared absorption bands of <sup>15</sup>NO<sub>3</sub> in the 1850-3150 cm<sup>-1</sup> region, 30<sup>th</sup> International Symposium on Free Radicals, 平成 21 年 7 月 28 日、Savollinna, Finland.

⑭ 石渡 孝 他、同位体置換した硝酸ラジカル (<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>) の赤外吸収バンドの解析、第 9 回分子分光研究会、平成 21 年 5 月 16 日、富山大学。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

廣田 榮治 (HIROTA EIZI)  
総合研究大学院大学・名誉教授・特任研究員  
研究者番号：30011464

### (2) 研究分担者

川口 建太郎 (KAWAGUCHI KENTAROU)  
岡山大学・自然科学研究科・教授  
研究者番号：40158861

石渡 孝 (ISHIWATA TAKASHI)  
広島市立大学。情報科学部・教授  
研究者番号：40134811

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：