

(岡山大院・自然(理)¹, 広島市大²) 清水 奈津子¹, 藤森 隆彰¹, 唐 健¹,
石渡 孝², 川口 建太郎¹

FTIR spectroscopy of the NO₃ v₂ band

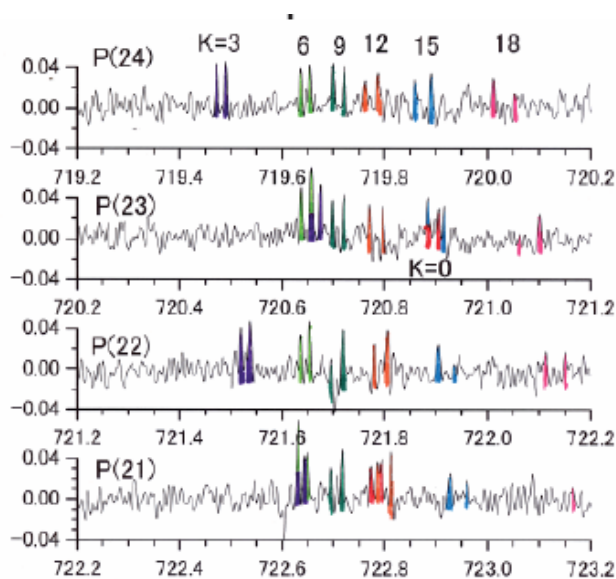
(Okayama Univ.¹ Hiroshima City Univ.²) Natuko Simizu, Ryuji

Fujimori, Tang Jeng, Takashi Ishiwata, Kentraou Kawaguchi

【序】NO₃ ラジカルのv₂(面外変角)振動の高分解能スペクトルは Friedel & Sander¹⁾により初めて測定されたが、解析は K=3 の F₁ スピン成分に対してのみ報告された。基底状態の回転定数は我々が得た値と一致しているが、v₂ 状態では大きな減少が認められ、エネルギーの高い状態からの摂動の効果と考えられるが、摂動解析は報告されていない。本研究では ¹⁵NO₃ のスペクトルを 742 cm⁻¹ 領域で初めて測定し、2 v₄ 状態からの摂動の効果を検討した解析を行い、unperturbed の分子定数を得たので報告する。

【実験】NO₃ ラジカルは、He バッファ (750 mTorr) に 5 %He 希釈の F₂ (140 mTorr) のマイクロ波放電により生成した F 原子と、HNO₃ (70 mTorr) の反応により得た。そして、生成した NO₃ ラジカルを多重反射型吸収セル(実効光路長 48 m) に導入し、フーリエ変換型赤外分光器 BRUKER IFS120HR を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。測定中は He-Ne レーザーを用いて NO₃ ラジカルの生成をモニターし(光路長 3 m)、常時 9~10 % 程度の吸収があるように HNO₃ の流量を調整した。

【観測スペクトルと解析】¹⁴NO₃ の場合は、多くのスペクトル線が重なって観測されていて、帰属が容易ではなかった。一方、¹⁵NO₃ では回転量子数 N の各 K の回転構造線はよく分離していて、帰属は比較的容易で、低い N の場合、通常の振動回転スペクトルの表現でフィットできた。しかしながら、N=22 まで含めると、K=3 での Staggering および K=0 での負の遠心力歪み定数などが認められた(図 1)。Staggering を最初 Δk=6 の遠心力項で説明を試みたが、得られた h₃ パラメーターは BF₃ 等比べて大きすぎ、しかも ¹⁴NO₃ と符号が逆になった。従って、2 v₄ との Coriolis 相互作用と l-type 共鳴項がその原因と考えた。図 2 はその機構を示す。こ



ここで 2v₄, l=0 状態が v₂ に近く、N が奇数では相互作用 図 1. ¹⁵NO₃ v₂ のスペクトル

用により押し下げられるが、偶数の N では相手の状態が存在しないので、シフト量は小さくなる。このシフト量は、コリオリ項、 l 型共鳴項および $l=2$ と $l=0$ 間のエネルギー差についての制約を与える。実際の解析では、以下のコリオリ項を、 $v_2=1$ と、 $v_4=2$ 間にまた l 型共鳴項を $v_4=2$ の中に考慮した。コリオリ項は通常は $\Delta v_2=1, \Delta v_4=1$ だが $v_4=2$ と $v_4=1$ の k_{44} 項による混合を考慮した。

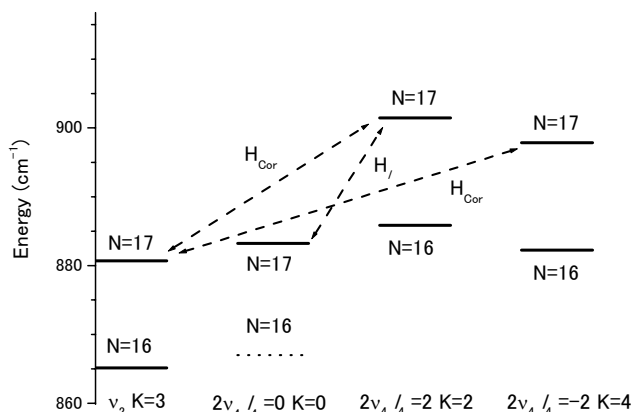


図 2. $^{15}\text{NO}_3$ での v_2 と $2v_4$ との相互作用 H_{Cor} : Coriolis 相互作用. H_l : l -type resonance 項

$\langle v_2 = 0, v_4 = 2, l_4 \mp 2, N, k \pm 1 | H_{\text{Cor}} | v_2 = 1, v_4 = 0, l_4, N, k \rangle = \pm [z_{24} + z_{24K} k(k \pm 1)] [N(N+1) - k(k \pm 1)]^{1/2}$ エネルギー行列は $\Delta G(G=k-1)=9$ まで含めた。 $^{15}\text{NO}_3$ では $K=0-21$ まで 504 本のスペクトル線の帰属ができた。解析では基底状態の分子定数は、 v_4 バンドと combination differences より決定されたもの²⁾ に固定して、主な定数として v_2 状態の回転定数、遠心力ひずみ定数、 $z_{24}, z_{24k}, 2v_4$ 状態の回転定数および 1 次のコリオリ結合定数、バンドオリジン、 g_{11} の値などが決定できた。同様に $^{14}\text{NO}_3$ でも摂動解析を行うことができた。ただしスペクトル線の強度は $^{15}\text{NO}_3$ より弱く、帰属できたスペクトル線は $K=0-18$ の範囲で 389 本だった。 $^{15}\text{NO}_3$ の振動数は $v_2=742.7106(3)$, $2v_4(l=0)=742.605(16)$, $2v_4(l=2)=761.223(32) \text{ cm}^{-1}$ と決定された。 $^{14}\text{NO}_3$ の $K=3$ でも staggering が観測されたが偶数の N 準位が低い周波数にシフトしていた。これは、振動のアイソトープシフトの違いにより $2v_2, l=0$ が v_2 より低いエネルギーに来ることにより理解できる。 $^{14}\text{NO}_3$ の振動数は $v_2=762.3391(5)$, $2v_4(l=0)=751.803(17)$, $2v_4(l=2)=771.704(23) \text{ cm}^{-1}$ と決定された。

【考察】この度の解析で得た v_2 状態の回転定数より慣性欠損は $0.131 \text{ amu } \text{Å}^2$ と得られた。一方、 v_2 状態の慣性欠損を Jogod Oka の式により $\zeta_4=-0.188$, $v_2=762$, $v_3=1127$, $v_4=365 \text{ cm}^{-1}$ を用いて計算したところ、 $0.144 \text{ amu } \text{Å}^2$ が得られ、観測値とよい一致を示した。この計算値は v_3 振動数依存性が大きく、 v_3 として 1492 cm^{-1} (以前の帰属) または 1060 cm^{-1} (Stanton の予想値) を用いるとそれぞれ $0.246 \text{ amu } \text{Å}^2$, $0.097 \text{ amu } \text{Å}^2$ となった。前者は違いが大きすぎるが後者は許容範囲ではある。この度の解析により $2v_4$ 状態の分子定数が決まったので $2v_2(l=\pm 2)$ バンドの振動回転スペクトルも予想でき、観測スペクトルと比較を行っている。その領域に多くのスペクトル線が観測されているが、強度が弱いため確定的な帰属には至っていない。

¹⁾R. R. Friedl, and S. P. Sander, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2721-2726

²⁾藤森, 清水, 唐, 川口, 石渡, 第 12 回分子分光研究会 (2012, 東京)