

3P002

$^{15}\text{NO}_3$, $^{14}\text{NO}_3$ の $\nu_3+\nu_4$ 状態に関する FTIR 分光と
振動回転相互作用の解析

(岡山大院¹, 名古屋大 STE 研², 広島市大³) 川口 建太郎¹, 藤森 隆彰²,
唐 健¹, 石渡 孝³

FTIR spectroscopy on the $\nu_3+\nu_4$ states of $^{15}\text{NO}_3$ and $^{14}\text{NO}_3$, and
analysis of vibration-rotation interaction

(Okayama Univ.¹ Nagoya Univ.² Hiroshima City Univ.³) Kentraou
Kawaguchi¹, Ryuji Fujimori², Jian Tang¹, Takashi Ishiwata³

【序】平面 D_{3h} 対称性を持つ NO_3 には 4 つの基準モードがあり、そのなかで 3 つ (ν_2 : out of plane, ν_3 : 縮重 stretching, ν_4 : 縮重 bending) が赤外活性である。許容遷移の中では通常、基音が最も強い赤外吸収強度を示すが、この分子では ν_3 基音が観測できないほど弱く、最も強く観測されるのは $\nu_3+\nu_4$ の結合バンドであるという強度異常が見いだされている。本研究では、フーリエ変換型分光により測定した $^{15}\text{NO}_3$ の $\nu_3+\nu_4$ と $\nu_3+\nu_4-\nu_4$ バンドの解析結果について報告するとともに、その強度異常について考察する。 $\nu_3+\nu_4$ バンドは以前 [1]、ダイオードレーザー分光により 6 1 本の遷移が測定解析されバンドオリジン 1472 cm^{-1} が報告されているが、摂動を含む詳しい解析は報告されていない。

【実験】 NO_3 ラジカルは、マイクロ波放電により生成した F 原子と、 HNO_3 の反応により得た。生成した NO_3 ラジカルを多重反射型吸収セルに導入し、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 NO_3 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 HNO_3 の流量を調整した。

【観測スペクトルと解析】 $^{14}\text{NO}_3$ の $\nu_3+\nu_4$ バンド [2] に比べて、 $^{15}\text{NO}_3$ では大きな摂動がいくつかの K (分子回転の角運動量 N の分子軸方向の成分) を持つ遷移で見いだされた。摂動の相手の振動準位としては $\nu_2+2\nu_4$ がエネルギー的に近いが $\nu_3+\nu_4$ との間には直接のコリオリ相互作用行列要素 ($\Delta\nu_2=1, \Delta\nu_3(\Delta\nu_4)=1$) はない。しかし、非調和項 $k_{344}Q_{3\pm}Q_{4\pm}^2/6$, $k_{444}Q_{4\pm}^3/6$ により波動関数の混合が生じ、 $\nu_3+\nu_4$ は $3\nu_4$ と $\nu_3+2\nu_4$ の性質をもつことになり、 $\nu_2+2\nu_4$ と相互作用する。それらを考慮することにより、多くの振動回転線を帰属、解析できるようになった。図 1 に相互作用を示す。解析の結果、 $\nu_2+2\nu_4$ 状態 ($l=0$) が $\nu_3+\nu_4$ E 状態の 7.11 cm^{-1} 上に存在していることがわかった。また相互作用定数 k_{344} が -248 cm^{-1} と決まり、Stanton [3] の予想 -463 cm^{-1} よりはかなり小さいが理論予想の許容範囲であると考えられる。 $\nu_3+\nu_4-\nu_4$ ホットバンドは本実験で初めて観測された。最初 ν_4 E' から $\nu_3+\nu_4$ E' 状態への遷移が帰属でき、 ν_4 E' の分子定数が定まり、それを基に ν_4 基音のスペクトルが解析できた [4]。また $\Delta K=3$ の combination differences より回転定数 C が決定できた。 $\nu_3+\nu_4-\nu_4$ の 2 つの A' 状態への帰属は最初 $^{14}\text{NO}_3$ の様に ${}^P P(N, K)$ は $l_3=-1, l_4=1 \leftarrow l_3=0, l_4=1$, ${}^R R(N, K)$ は $l_3=1, l_4=-1 \leftarrow l_3=0, l_4=-1$ としていたが、 ${}^P P(N+1, K+1)$ と ${}^R R(N-1, K-1)$ から得られる $\nu_3+\nu_4$ の状態の N, K 準位のエネルギーが測定誤差内で一致していた。そこで観測されている A' 状態は一つであると仮定した。しかし、もう一つの A' 状

態への遷移は帰属できなかった。理由として以下に述べるように強度が弱くなっていると考えられる。観測されたA'状態は2つの $l=0(l_3+l_4=0)$ 波動関数の+結合に対応していたのでA₂'と帰属した。(基底電子状態A₂')

同様の解析法を¹⁴NO₃のv₃+v₄バンドへ適用した。以前のv₃+v₄-v₄ホットバンドのPP(N,K)のN, K帰属を3変化させることにより、一つのA'状態が観測されているとした。¹⁴NO₃では摂動をおよぼす準位とのエネルギー差は17.42 cm⁻¹となり、¹⁵NO₃に比べて摂動の効果は小さいが、これまでのフィットで必要であった高次の遠心力歪み定数[2]が摂動を考慮することにより不要になった。

基底電子状態は非縮重ながら、E'振動状態では、スピン軌道相互作用定数が存在する。それは振電相互作用によると考えられ、相互作用を $h_3(q_e^+ Q_3^- + q_e^- Q_3^+) + h_4(q_e^+ Q_4^- + q_e^- Q_4^+)$ で表し、基底状態にB²E'の性質を取り入れることにより説明できる。その混合をv₃基音の遷移モーメントの見積もりに適応すると、 $|\Lambda, \Sigma\rangle |v_3^{13} v_4^{14}\rangle$ 表記で

$$\langle \Psi(X, v_3=1) | \mu | \Psi(X, v_3=0) \rangle = \langle 0, 1/2 | \langle 1^1 0^0 | \mu_{\text{vib}} | 0, 1/2 \rangle | 0^0 0^0 \rangle - h_3 / \Delta E \langle 1, 1/2 | \langle 0^0 0^0 | \mu_{\text{ele}} | 0, 1/2 \rangle | 0^0 0^0 \rangle + \langle 1, 1/2 | \langle 1^1 0^0 | \mu_{\text{ele}} | 0, 1/2 \rangle | 1^1 0^0 \rangle \rangle \quad (1)$$

ここで ΔE は励起電子状態B²E'とのエネルギー差、 μ_{vib} と μ_{ele} はそれぞれ振動、電子遷移のモーメントである。NO₃のB-X電子遷移は0-0バンドが最も強く、次に目立つのはv₁のprogressionであることを考慮して式(1)には他の項は含めていない。式(1)の第2項と3項がほぼ同じと考え、 $\mu_{\text{vib}} = -2h_3 / \Delta E \mu_{\text{ele}}$ ならv₃基音が弱いことを電子遷移強度と振動遷移強度の相殺として理解できる。一方v₄が励起されたv₃+v₄-v₄バンドではv₄による混合が起き、ホットバンドの強度がB²E'(0000)-X²A'(0011)電子遷移からのintensity borrowingとして説明できる。その際、各振電状態への遷移強度はA₂'>E'>A₁'とA₁'への遷移が他に比べて非常に弱く予想されていて[5]、またレーザー励起スペクトルでもA₁'への遷移は観測されていない。そのことがv₃+v₄-v₄バンドでA₁'への遷移が弱くて見えていない理由となる。【文献】 [1] Ishiwata et al. JCP, **82**, 2196(1985), [2] Kawaguchi et al. JMS **268**, 85(2011), [3] Stanton, Mol. Phys. **107**, 1059(2009), [4] Fujimori et al. JMS **283**, 10(2013), [5] Stanton, JCP, **126**, 134309, 2007

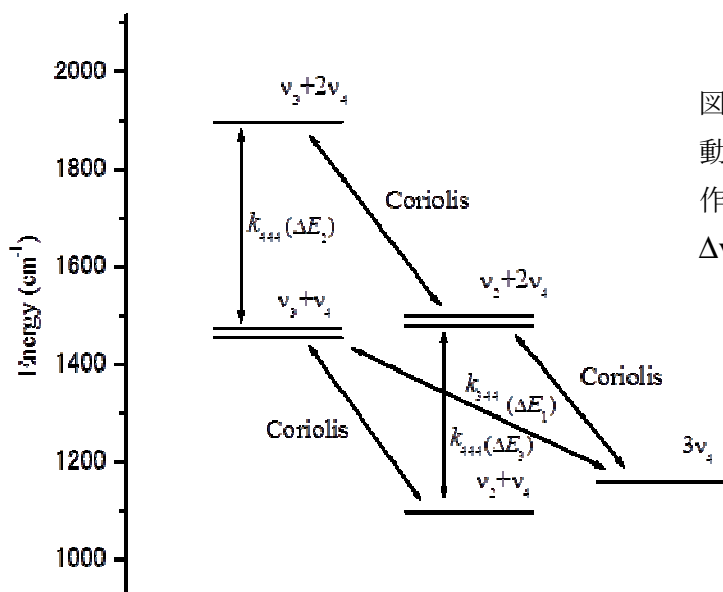


図1. v₃+v₄状態に関する振動回転相互作用、コリオリ相互作用: $\Delta v_2=1$ と $\Delta v_3=1$ または $\Delta v_4=1$ 非調和項: k_{344}, k_{444}