

(岡山大院<sup>1</sup>, 名古屋大<sup>2</sup>, 広島市大<sup>3</sup>) 川口 建太郎<sup>1</sup>, 檜原 達朗<sup>1</sup>, 藤森 隆彰<sup>2</sup>,  
唐 健<sup>1</sup>, 石渡 孝<sup>3</sup>

FTIR spectroscopy of the NO<sub>3</sub>  $v_3 + 2v_4$  state

(Okayama Univ.<sup>1</sup> Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Hiroshima City Univ.<sup>2</sup>) Kentarou Kawaguchi,  
Narahara Tatsuo, Ryuji Fujimori, Jian Tang, Takashi Ishiwata

【序】NO<sub>3</sub>ラジカルの1927 cm<sup>-1</sup>バンドは赤外スペクトルの中で2番目に強い強度を持ち、1998年、個々のK-サブバンドについて解析されたが、全体のフィットは近くの準位からの相互作用のために報告されていない。<sup>1)</sup> 我々は、 $v_2$ バンドおよび $v_3 + v_4$ バンドの解析において、振動の非調和項とコリオリ相互作用が結合した効果が大きいことを見出し、摂動論により、3次の非調和定数 $\Phi_{344}$ ,  $\Phi_{444}$ の決定を行ってきた。<sup>2,3)</sup> 本研究では同様な解析を1927バンド( $v_3 + 2v_4$ ) および $v_3 + 2v_4 - v_4$ バンドに適用し、 $v_3 + 2v_4$ 状態におけるグローバルフィットにより摂動を理解することを目的とした。その際、波動関数の混合は、これまで扱った状態に比べて大きくなり、振動の非調和項の摂動論での取り扱いがふさわしくないことがわかった。これはNO<sub>3</sub>特有の現象である。そこで、非調和項(3次と4次)を含む振動のエネルギー行列をまず対角化して固有ベクトルを導き、それを用いてコリオリ相互作用を含んだ解析を行った。

【実験・観測スペクトル】NO<sub>3</sub>ラジカルは、Heバッファ(750 mTorr)に5%He希釈のF<sub>2</sub>(140 mTorr)のマイクロ波放電により生成したF原子と、HNO<sub>3</sub>(70 mTorr)の反応により得た。生成したNO<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>の流量を調整した。新たに<sup>14</sup>NO<sub>3</sub>の $v_3 + 2v_4(A', E') - v_4(E')$ (1550 cm<sup>-1</sup>)と<sup>15</sup>NO<sub>3</sub>の1896 cm<sup>-1</sup>バンドおよび $v_3 + 2v_4 - v_4$ バンド(1538 cm<sup>-1</sup>)の観測・帰属ができた。ホットバンドでのスピン分裂はA'-E'がE'-E'にくらべて小さかった。これは $v_3 + v_4 - v_4$ とは逆で、A'状態にもスピン軌道相互作用を考慮する必要があることを示した。

【振動準位の解析】<sup>14</sup>NO<sub>3</sub>のこれまで観測されていて、帰属が確立している振動準位を調和、3次、4次の非調和項を含むエネルギー行列により最小自乗フィットを行った。ここでパラメーターの数は3次が9個、4次が18個あり、振動準位は13個なので、多くの非調和定数はStanton<sup>4)</sup>またはab initio計算により得られた値に固定した。ただし、 $v_3$ と $v_4$ 振動が関与する非調和定数は異常に大きな値が報告されていたので、採用しなかった。将来は精密なab initio計算によりpotential energy surfaceが得られ、より信頼おける非調和定数が与えられると思われるので、この度の結果は最終的なものではない。これまでの摂動解析<sup>3)</sup>から得られた $\Phi_{344} = -475$  cm<sup>-1</sup>は固定したが $\Phi_{344} = -342$  cm<sup>-1</sup>ではフィットがよくなかったので、パラメーターとした。エネルギー行列には基底状態から7350 cm<sup>-1</sup>上の準位まで含め次元数は2700になった。フィットに用いた準位の最も高いのは2518 cm<sup>-1</sup>( $v_1 + v_3 + v_4$ )で、その計算値はより大き

な行列で計算しても  $1 \text{ cm}^{-1}$  程度しか差がなかった。最小自乗フィティングの標準偏差は  $\sigma = 7 \text{ cm}^{-1}$  で実験精度を再現していないが、波動関数の係数として摂動計算には十分利用できるかと判断した。得られた定数は以下の通りである。

$$\omega_1=1062, \omega_3=1096, \omega_4=332, \Phi_{444}=-218, \Phi_{334}=287, \Phi_{3344}=154 \text{ [cm}^{-1} \text{ unit]}$$

$\nu_2$  振動が奇数個励起された A', E' 状態ではこれまでの摂動解析から得られた準位  $\nu_2, \nu_2+2\nu_4$  を用いてフィットした。ここで多くのパラメーターは A', E' 状態の解析から得られた値に固定し、波動関数の係数を得た。

【コリオリ相互作用の解析】 振動解析から得られた各振動状態の寄与を表す係数を用いて、コリオリ相互作用の行列要素を見積もった。その際、2700次元のすべてではなく、係数の絶対値で0.02以上の状態だけを考慮した。回転解析に用いた振動準位は  $|0012\rangle, |0103\rangle, |0201\rangle$  である。他の準位は  $100 \text{ cm}^{-1}$  以上離れているのでコリオリ項での相互作用は無視した。  $|0103\rangle$  は  $|0102\rangle$  と  $\Phi_{444}$  を含む非調和項で混合するので  $|0012\rangle$  と  $\zeta_{23}$  コリオリ項で相互作用する。振動解析から得られた波動関数には予想通り大きな混合が見られた。例えば  $|0012, l_3=1, l_4=0\rangle$  では本来の状態の係数は0.72,  $|0012, 1, -2\rangle$  では0.64であった。フィティングではコリオリ結合定数  $\zeta_{23}, \zeta_{24}$  およびそれらの  $N, K$  依存性の項をパラメーターとした。E' では  $K'=2-28$  の中で  $K'=11$  と  $14$  で依然摂動の効果が残り、それらを除いて標準偏差は  $0.0044 \text{ cm}^{-1}$  であった。図1に解析の結果、定まった振動のエネルギー準位を示す。ここで  $|0201\rangle$  は  $1885 \text{ cm}^{-1}$  のエネルギーを持ち、その効果は  $|0012\rangle$  に対しては間接的なので図1では省略している。  $\nu_4$  から  $\nu_3+2\nu_4$  A' 状態への遷移は P 枝のみ帰属できた。R 枝領域では  $\text{NO}_2$  の強い吸収線が多数存在するため帰属に至っていない。観測された A' 状態は  $|0012, l_3=1, l_4=2\rangle$  と帰属した。その状態と  $|0012, l_3=-1, l_4=0\rangle$  とのエネルギー差は  $6.817(6) \text{ cm}^{-1}$  と決まった。摂動を及ぼす  $\nu_2+3\nu_4$  状態とのエネルギー差は  $3.01(1) \text{ cm}^{-1}$  [ $|0012, l_3=-1, l_4=0\rangle$  と  $|0103, l_3=0, l_4=\pm 1\rangle$  間] であった。  $|0103, l_3=0, l_4=\pm 3\rangle$  準位と  $|0103, l_3=0, l_4=\pm 1\rangle$  のエネルギー差は  $25.27(7) \text{ cm}^{-1}$  と決まった。ただし  $l_4=\pm 3$  の分裂は考慮していない。コリオリ結合定数は0.9程度になり、 $\zeta_4$  から予想される値0.77より大きくなった。その違いについては検討中である。

1) Kawaguchi et al. Chem. Phys. 231, 193 (1998).

2) Fujimori et al. J. Mol. Spectrosc. 283, 10 (2013).

3) Kawaguchi et al. J. Phys. Chem. A 117, 13732 (2013).

4) Stanton, Mol. Phys. 107, 1059 (2009).

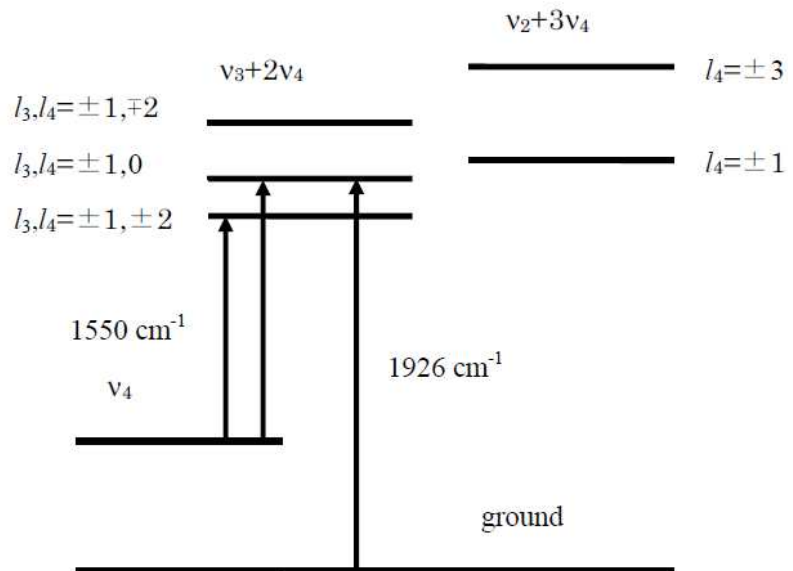


図1.  $\text{NO}_3$   $\nu_3 + 2\nu_4$  とコリオリ相互作用する  $\nu_2 + 3\nu_4$  のエネルギー準位