

## 2A01 NO<sub>3</sub>ラジカルの2v<sub>4</sub>, 3v<sub>4</sub>-v<sub>4</sub>, v<sub>2</sub>+v<sub>4</sub>-v<sub>4</sub>バンドの赤外分光

Infrared spectroscopy of the 2v<sub>4</sub>, 3v<sub>4</sub>-v<sub>4</sub>, v<sub>2</sub>+v<sub>4</sub>-v<sub>4</sub> bands of the NO<sub>3</sub> radical

(岡山大<sup>a</sup>/名古屋大<sup>b</sup>/広島市大<sup>c</sup>) 川口建太郎<sup>a</sup>, 唐健<sup>a</sup>, 藤森隆彰<sup>b</sup>, 石渡孝<sup>c</sup>,  
(Okayama Univ.<sup>a</sup>, Nagoya Univ. Hiroshima City Univ.<sup>c</sup>) K. Kawaguchi<sup>a</sup>, J. Tang<sup>a</sup>,  
R. Fujimori<sup>b</sup>, T. Ishiwata<sup>c</sup>

【序】以前(2013年)、我々はNO<sub>3</sub> radicalの基底状態のv<sub>2</sub>振動回転スペクトルを760 cm<sup>-1</sup>領域に観測し、2v<sub>4</sub>状態からの摂動を含んだ解析を報告した<sup>1)</sup>。しかし、摂動の相手の2v<sub>4</sub>状態については、帰属がされていなかった。本研究では、Zeeman変調ダイオードレーザー分光の結果を利用して、帰属の手がかりをつかみ、高分解能フーリエ変換型(FT)スペクトル線を解析した。更にv<sub>4</sub>=1状態からのホットバンド3v<sub>4</sub>-v<sub>4</sub>, v<sub>2</sub>+v<sub>4</sub>-v<sub>4</sub>が帰属できた。観測された3v<sub>4</sub>はこの分子で帰属された初めてのA<sub>1</sub>'状態である。

【実験】フーリエ変換型分光データは以前報告している<sup>1)</sup>。ダイオードレーザーでの測定はゼーマン変調法で行い、詳細はIshiwata et al.<sup>2)</sup>で報告している。最近、報告したようにゼーマン変調法ではv<sub>2</sub>バンドのスペクトルは低いNの遷移以外は検出されていない<sup>3)</sup>。これは遷移の始状態と終状態のゼーマン効果が似ているためである。垂直バンドのゼーマン変調スペクトルパターンは帰属において重要な役割を果たした。本研究で扱うスペクトル線はFTでは弱くしか観測されていないので、スピンドブルレットを見いだす点においても必要不可欠であった。

【観測スペクトルと帰属】最近、報告したように、2v<sub>4</sub>バンドはゼーマン変調スペクトルでスピン二重項のペアを見いだすことができ、それによりFTのスペクトルも帰属を進めることができた。R-branch側では、ゼーマン変調法で4つのKのシリーズが見いだされた。他のKではv<sub>2</sub>=1との相互作用で弱くなっていると解釈された(interference effect)。主な分子定数は以前報告したものと大きくは変化していないが、v<sub>4</sub>=2状態でΔK=2, Δl=-4のような行列要素が必要になってきている。

図1に示すように760 cm<sup>-1</sup>付近に2v<sub>2</sub>バンドまた2v<sub>4</sub>バンドでも帰属できない一連のスペクトル線が見いだされた。ゼーマン変調スペクトルの下の矢印はスピン二重項の相手が存在する方向を示す。二重項分裂は2v<sub>4</sub>バンドなどのものより大きかった。NO<sub>3</sub>の振動構造を考慮して、3v<sub>4</sub>(A<sub>1</sub>')-v<sub>4</sub>(E')バンドに帰属した。pP(N,K)のK=1, 28の109本の遷移をフィットできた。3v<sub>4</sub>(A<sub>1</sub>')のエネルギーは図2に示すように

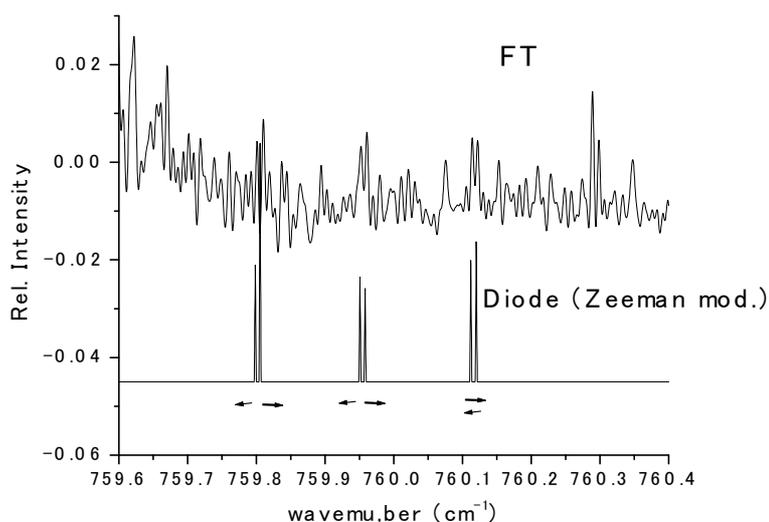


図1 3v<sub>4</sub>-v<sub>4</sub>のFTスペクトルとダイオードレーザーで得られた吸収位置

1130.86  $\text{cm}^{-1}$ と得られた。 $3\nu_4(\text{E}')-\nu_4(\text{E}')$ は以前、基底状態から  $\nu_4=3(\text{E}')$ への遷移と  $\nu_4=1$ への遷移が測定されているので予測可能であるが、FTのスペクトルでは検出できなかった。また、LIFで観測されている  $\nu_4=3(\text{A}_2')$ - $\nu_4=1$ 領域(849  $\text{cm}^{-1}$ )はダイオードレーザー、FTとも測定範囲外であった。

$\nu_2+\nu_4-\nu_4$ ホットバンドではQ-branchが多くのスペクトル線の重なりとして759  $\text{cm}^{-1}$ に認められた。ゼーマン変調スペクトルで775  $\text{cm}^{-1}$ 付近に  $2\nu_4$ バンドとは異なるスペクトル線が見つかり、 $\nu_2$ ホットバンドに帰属した。それらはFTでは観測できていなかった。これは、レーザー分光とFTの感度の違いおよびボルツマン因子を考えれば説明できる。

【考察】図2に本研究で得られた  $\text{NO}_3$ の低い振動状態のエネルギーを示す。

観測された  $3\nu_4$ 状態(エネルギー1130  $\text{cm}^{-1}$ )が  $\text{A}_1'$ であることは  $K'=0$ において偶数の  $N$ のみが存在していることにより確認した。励起電子状態  $\text{B}^2\text{E}'$ の振動基底状態からのLIFでは、基底電子状態の  $\text{A}_2'$ 振電状態への遷移が観測される。この度検出された1130  $\text{cm}^{-1}$ にはLIFのスペクトルは報告されていないので、我々の帰属と矛盾はしない。一方  $3\nu_4(\text{A}_2')$ はエネルギーの低い状態からの反発により  $3\nu_4(\text{A}_1')$ より高くなるだろう。それゆえ Fukushima, Ishiwata<sup>4)</sup>によって観

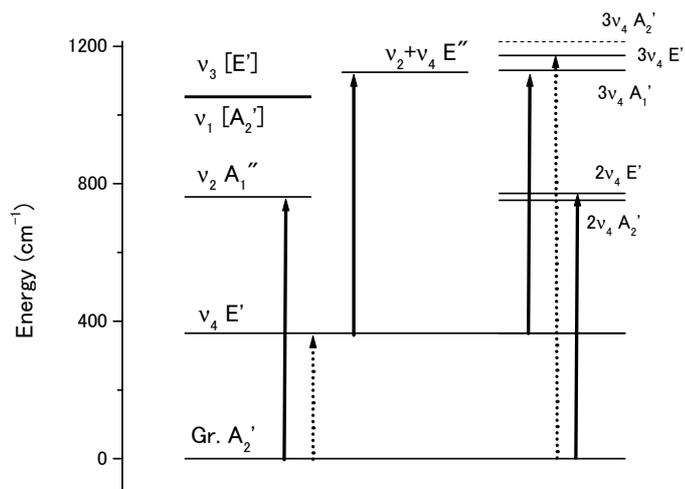


図2  $\text{NO}_3$ の振動エネルギーと観測された遷移 (点線は Ref.1 他)

測された1055  $\text{cm}^{-1}$ のエネルギー状態を  $3\nu_4(\text{A}_2')$ に帰属<sup>5)</sup>することは無理である。LIFで観測されている1214  $\text{cm}^{-1}$ のエネルギーを持つ状態を、 $3\nu_4(\text{A}_2')$ と帰属するのが妥当である。

$\nu_2=1$ と  $\nu_4=2$ 間の相互作用は非調和定数  $\Phi_{444}$ による波動関数の混合により起こるとして  $\Phi_{444}=-342 \text{ cm}^{-1}$ を報告した。その後、 $\nu_3=1$ 状態が1055  $\text{cm}^{-1}$ に存在することがレーザー励起スペクトルからわかった(これについては議論があるが、上記考察より1055  $\text{cm}^{-1}$ を  $\nu_4=3 \text{ A}_2'$ には帰属できないので残りは  $\nu_3=1$ しかない)。その状態と  $\nu_4=2$ の間の相互作用( $\Phi_{444}$ を含む)を考慮すると  $\Phi_{444}=-91 \text{ cm}^{-1}$ と Stanton<sup>6)</sup>の理論予想値(-604  $\text{cm}^{-1}$ )よりかなり小さな値になった。

$3\nu_4(\text{A}_1')-\nu_4$ バンドの吸収強度はボルツマン因子で予想されるより大きいことがわかり、振電相互作用および非調和性による波動関数の混合による効果があることを示唆している。

#### 【参考文献】

- 1) R. Fujimori et al. J. Mol. Spectrosc. 283, 10 (2013).
- 2) T. Ishiwata et al. J. Chem. Phys. 82, 2196 (1985).
- 3) K. Kawaguchi et al. J. Mol. Spectrosc. 314, 73 (2015).
- 4) M. Fukushima and T. Ishiwata, 68<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio (2013), Paper WJ03.
- 5) E. Hirota J. Mol Spectrosc. 310, 99 (2015).
- 6) J. F. Stanton, Mol. Phys. 107, 1059 (2009).