

3A03 NO₃ ラジカル v₃=1, v₄=2 状態(1927 cm⁻¹)の摂動解析

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

Perturbation analysis of the NO₃ v₃=1, v₄=2 state (1927 cm⁻¹)
(Okayama Univ.¹ Nagoya Univ.², Hiroshima City Univ.³) Kentarou Kawaguchi¹,
Narahara Tatsuo¹, Ryuji Fujimori², Jian Tang¹, Takashi Ishiwata³

【序】NO₃ラジカルの1927 cm⁻¹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の解析が報告された。¹⁾ 2014年、そのバンドをv₃+2v₄に帰属し、振動の非調和項(3次と4次)を含む振動エネルギー行列を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。²⁾ その摂動解析は1927バンドのΔK=1について報告したが、ΔK=-1遷移とv₄=1からv₃=1, v₄=2のA状態への遷移(ホットバンド)を含む同時解析はなされなかった。本研究では、それらの遷移を含む摂動解析を¹⁵NO₃, ¹⁵NO₃に行ったのでその結果について報告する。

【振電相互作用を考慮した振動準位の帰属】実験については以前報告しているので省略する。

²⁾ (1) NO₃でv₃=1, v₄=2への遷移が強く見え、同じD_{3h}対称のBF₃, SO₃ではそのバンドが報告されていないのは注目すべきである。(2) v₃=1, v₄=2では2つのE'状態*l*₃=±1, *l*₄=0, および*l*₃=±1, *l*₄=∓2が存在する。しかし、実際の1927 cm⁻¹バンドで観測された強いスペクトル線は大部分ひとつのE'-A'バンドで説明できた。これらは、遷移が振電相互作用によるintensity borrowing機構で見えていることを示唆する。そこで励起電子状態(E')からの振電相互作用による波動関数の混合を考慮して強度を見積もった。その結果、基底状態から*l*₃=±1, *l*₄=0への遷移の方が*l*₃=±1, *l*₄=∓2に比べて5-8倍ほど強くなることが予想された。また1550 cm⁻¹付近で観測されたスペクトル線の中にE'-E'とA'-E'の2つのバンドが帰属された。振電相互作用の考察によりE'-E'のホットバンドでは*l*₃=±1, *l*₄=∓2への遷移は強度を持たないことが予想されたので、観測されたE'状態を*l*₃=±1, *l*₄=0と帰属し、1927 cm⁻¹バンドの上の状態とエネルギー構造が同じであることを確認した。また、ホットバンドA'-E'ではひとつのΔK=-1型遷移が帰属できた。これは電子遷移ではBE'-XA₁'がBE'-XA₂'に比べて弱くこれまで観測されていないことに対応し、intensity borrowingでv₃=1, v₄=2から生じるA₂'振電準位への遷移に帰属した。これはv₃=1, v₄=1でも一つのA'状態しか観測されていないことと同じである。³⁾

【コリオリ相互作用の解析】図1にv₃=1, v₄=2の各K状態の有効バンドオリジン値と回転定数¹⁾を示す。摂動がなければ、各Kの回転定数は一致するはずである。K<0の場合は比較的滑らかな変化を示している。相互作用の相手として、v₂=1, v₄=3を考慮した。理由はそのエネルギーが762+1173=1935

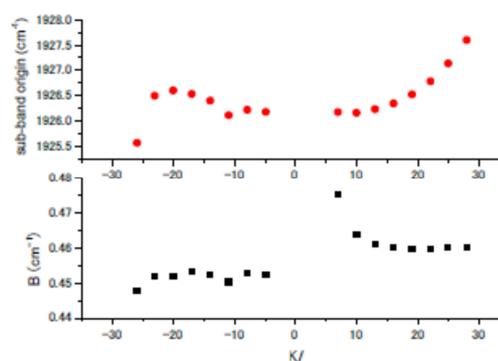


図1. 観測から得られた有効バンドオリジン波数と回転定数

cm⁻¹で1927 cm⁻¹と近いからである。ところがv₃=1, v₄=2との間に直接的なコリオリ項は存在しない。そこで、振動の非調和項による混合を考慮した。これはv₃=1, v₄=1状態で行った方法と同様で³⁾、v₄の量子数をひとつ増やすだけで見積もることができる。最初是非調和定数Φ₄₄₄の効果でv₄の異なる準位間の混合が大きくなり、摂動計算の妥当性が気がかりであったが、最近の2v₄状態の解析により、Φ₄₄₄の値は以前ほど³⁾大きくないことがわかった。Φ₃₄₄, Φ₃₃₄, Φ₄₄₄を含む非調和項による相互作用する準位で比較的近い(500 cm⁻¹より小さなエネルギー差を与える)準位として(v₁v₂v₃v₄)=(0004), (0013), (0111), (0102)を考慮した。エネルギー差ΔE_nはΔE₁=E((0012))-E(0004)=315 cm⁻¹, ΔE₂=E((0013))-E(0012)=462 cm⁻¹, ΔE₃=E((0103))-E(0102)=402 cm⁻¹, ΔE₄=E((0111))-E(0103)=319 cm⁻¹である(¹⁴NO₃)。 (0201)[約1885 cm⁻¹]が(0103)に近いので、非調和項による混合を考えると、その間にコリオリ相互作用が存在するが、とり扱っている(0012)への効果は間接的であるので考慮しなかった。それゆえ解析結果の(0103)状態の分子定数は‘有効な’値とみなされる。またその準位(0201)は(0012)と非調和項Φ₂₂₃₄項によって相互作用するが、Stantonによる見積もりΦ₂₂₃₄=31 cm⁻¹を用いると⁴⁾、行列要素はΦ₂₂₃₄/48/(2)^{1/2}<1 cm⁻¹となり、エネルギー差47 cm⁻¹に比べて小さいので無視した。

(0012)と(0103)間は近いのでこれらを含むエネルギー行列の対角化で固有値を求めた。様々な*l* 値の組み合わせにより14種の非対角要素が存在する。その中で最も大きいのは(001²0)状態と(010⁰3¹)状態間の行列要素で主に以下のように表される。(E-E型相互作用)

$$-\frac{B\zeta_{24}\Phi_{344}}{2}\left(\frac{1}{\Delta E_1}-\frac{1}{3\Delta E_4}\right)$$

この相互作用により図1のkl>0の準位はほぼ説明できた。ところが、kl<0の準位では大きな偏差が認められた。EA相互作用が効いてくるのが理由で、解析にEEとは異なる相互作用定数を導入する必要があった。それにより1927バンドと1550バンドのスペクトル線622本がフィットでき標準偏差が0.0053 cm⁻¹と得られた。その値は測定精度0.002 cm⁻¹より大きかったので、AE相互作用にも異なる相互作用定数を導入し、0.0038 cm⁻¹の標準偏差を得た。相互作用定数によりΦ₃₄₄=-468 cm⁻¹と得られv₃+v₄バンドから得られた値-444 cm⁻¹と一致した。波動関数の混合による(0103^{±1})E”への遷移もいくつか帰属できた。

【結果と考察】解析により以下の振動準位のエネルギーを決定した。

	(001 ^{±1} 2 ⁰)E'	(001 ^{±1} 2 ^{±2})A ₂ '	(0103 ^{±1})E”	(001 ^{±1} 2 ^{±2})E'	(0103 ^{±3})A”
¹⁴ NO ₃	1926.148(1)	1919.332(7)	1930.058(9)	[1949]	[1970] [1908]
¹⁵ NO ₃	1897.935(1)	1894.551(8)	1895.622(9)	[1921]	[1936] [1898]

ここで[]内の数字は実際には観測されていない準位を示す。なお(001^{±1}2^{±2})A₁'も解析から¹⁴N, ¹⁵N種に対してそれぞれ1915, 1890 cm⁻¹と得られたがその状態への遷移は上記理由により強度は弱いと予想され、検出されていない。振動数の同位体シフトは(001^{±1}2⁰)E', (0103^{±1})E”でそれぞれ28.2, 34.4 cm⁻¹と得られた。計算値はそれぞれ27.3, 35.5 cm⁻¹と近く振動の帰属をサポートする。(001^{±1}2^{±2})E'への遷移は(001^{±1}2⁰)E'への遷移の約20 cm⁻¹高波数側に期待され、実際、かなりのスペクトル線が帰属されずに残っている。その帰属は今後の課題である。

【文献】1) Kawaguchi et al. Chem. Phys. 231, 193 (1998). 2) 川口、檜原、藤森、唐、石渡、2014 分子科学会。3) Kawaguchi et al. J. Phys. Chem. A 117, 13732 (2013).

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