

$^{14}\text{NO}_3$, $^{15}\text{NO}_3$ ラジカルの ν_4 バンドのフーリエ変換赤外分光

(岡山大学大学院自然科学研究科^a, 広島市立大学情報科学部^b)

○藤森隆彰^a・清水奈津子^a・唐健^a・川口建太郎^a・石渡孝^b

FTIR SPECTROSCOPY OF THE ν_4 BANDS OF $^{14}\text{NO}_3$ and $^{15}\text{NO}_3$

(Okayama Univ.^a, Hiroshima City University.^b) R. FUJIMORI^a, N. SHIMIZU^a, J. TANG^a, K. KAWAGUCHI^a,
T. ISHIWATA^b

High-resolution Fourier transform infrared spectra of the NO_3 ν_4 bands of ^{14}N and ^{15}N isotopic species were observed in the 365 and 360 cm^{-1} region. Observed lines were used to determine $\Delta K=3$ combination differences of the ground state coupled with transition frequencies of the ν_3 hot band $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ in 1127 cm^{-1} region and $\nu_3 + \nu_4$ band in 1492 cm^{-1} region, which made it possible to determine the rotational C_0 constants of 0.228 6321(67) cm^{-1} and 0.228674(11) cm^{-1} for $^{14}\text{NO}_3$ and $^{15}\text{NO}_3$, respectively. Inertial defects of several vibrational states were calculated by using a formula of Jagod and Oka and compared with the observed values. Although the observed Coriolis coupling constants $\zeta_4 = -0.188$ ($^{14}\text{NO}_3$) and -0.156 ($^{15}\text{NO}_3$) are largely different from the expected value of -0.7 from a force field calculation, observed inertial defects are in good agreement with calculated values, for example, $\Delta_{\text{obs}}(\text{Gr.}) = 0.206$ [0.223] $\text{amu} \text{ \AA}^2$, ($\nu_4=1$) 0.434 [0.437] $\text{amu} \text{ \AA}^2$ etc, where calculated values are given in square brackets.

【序】 NO_3 ラジカルは地球大気化学の分野においても鍵となる役割を果たしている。その赤外スペクトル研究で ν_4 バンドはこれまでマトリックス中での測定が報告されているのみである。以前の我々の ν_3 ホットバンドの測定¹⁾から ν_4 状態の分子定数が決定された。しかしながら回転定数 C が決定されていなかった。本研究では NO_3 ラジカルの基音 ν_4 バンドの赤外吸収スペクトルの直接測定を行い、回転定数 C の決定と慣性欠損について報告する。

【実験】 NO_3 ラジカルは、Heバンプア (750 mTorr) に5 %He希釈の F_2 (140 mTorr) のマイクロ波放電により生成したF原子と、 HNO_3 (70 mTorr) の反応により得た。そして、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。ビームスプリッタにマイラー6 μm 、検出器にはボロメータを用い、検出器応答からスキャナースピードは10 kHzが最もS/N比がよく、分解能0.006 cm^{-1} で測定した。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。赤外光に対してはT形ミラーを用いて実効光路長42 m を実現し感度を向上できた。ボロメータ冷却用液体ヘリウムデュワーを測定開始前に30 分程度真空引きすることにより1.4 Kまで冷やすことができ以前の測定よりS/N比がよくなり帰属を正確に行うことができた。

【解析】 図1に観測スペクトルの例を示す。各振動回転線の帰属は以前の ν_3 ホットバンドの測定から得られた ν_4 状態の分子定数を用いて計算した予想スペクトルとの比較によりなされた。表1に赤外強度の理論計算との比較を示す。解析では(1)測定した ν_4 バンド、(2) ν_4 バンド、 $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ (1127 cm^{-1}) バンド、 $\nu_3 + \nu_4$ バンド (1492 cm^{-1}) から得られる基底状態の $\Delta K=3$ combination differences、(3)1127 cm^{-1} バンドと1492 cm^{-1} バンドから得られる ν_4 状態のエネルギー値、(4)1492 cm^{-1} バンドから得られる基底状態の $\Delta K=0$ combination differencesの同時解析により状態基底状態と ν_4 状態のパラメーター19個を同時に決定した。(4)では以前のダイオードレーザーでの測定値 (high K遷移) も含めた。同時解析における重みは直接測定を1、n個の測定値からのcombination differencesでは $1/n$ にした。 ^{14}N 種、 ^{15}N 種に対してバンドオリジン周波数と基底状態の回転定数 C_0 はそれぞれ365.7871(3), 360.2020(5), と 0.228 6321(67), 0.228 674(11) cm^{-1} と決定された。

基底状態の回転定数 C_0 が初めて決定されたので、その値とBの値を用いて慣性欠損が計算できるようになり、Jagod, Okaの式²⁾での計算値と比較した。慣性欠損の計算は、調和振動数4つと1次のコリオリ結合定数 ζ_3 のみで得られるので、観測している振動状態の帰属についての判断材料になりうる。 NO_3 分子は基底電子振動状態の基底振動状態では D_{3h} であることが確立している。 D_{3h} 対称性では $\zeta_3 = -\zeta_4$ が成立するので、慣性欠損の計算には ν_4 バンドの解析から得られた ζ_4 を用いた。4つの調和振動数として、 $\nu_1=1050$, $\nu_2=762$, $\nu_3=1127$, $\nu_4=365$ cm^{-1} を用いた慣性欠損の計算値と実測値を表2に示す。振動状態は $(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4^0)$ で示す。基底状態、 ν_4 , $\nu_1 + \nu_4$, $3\nu_4$ での一致に比べて、 $\nu_3 + \nu_4$ (1492 バンド) での一致はよくない。この理由として、(1)他の振動状態からの摂動の効果を取り込んだ解析がなされていないこと、(2) $\nu_3 + \nu_4$ では $\zeta_3 = -\zeta_4$ が成立していないことが考えられる。(1)では $\nu_2 + 2\nu_4$ からの相互作用が考えられ、その効果は $^{15}\text{NO}_3$ の1472 バンドで顕著に表れている。(2)はJahn-Teller効果により分子が D_{3h} 構造からずれていることを示唆する。その効果は1492 バンドの $K' = 1$ における大きな分裂 (BF_3 の場合に比べて数桁大きい) に、またスピン・回転相互作用における $\epsilon_{aa} - \epsilon_{bb}$ の大きさに表れている¹⁾。

¹⁾K. Kawaguchi, N. Shimizu, R. Fujimori, J. Tang, T. Ishiwata, and I. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 85 (2011).

²⁾M.-F. Jagod and T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **139**, 313 (1990).

図1. $^{14}\text{NO}_3$ ν_4 の観測スペクトル

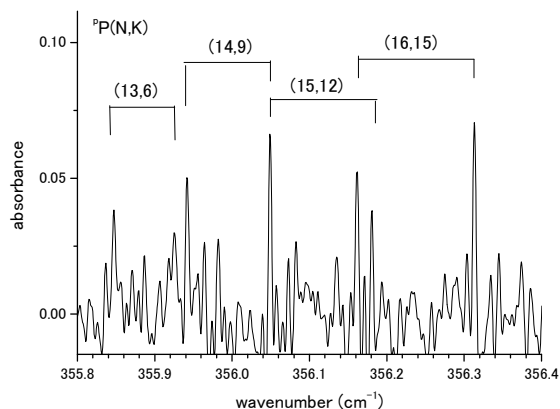


表1. 赤外強度 (相対値)

バンド	観測	計算 (Stanton)
ν_4	0.59	0.26
$3\nu_4$	0.03	0.06
$\nu_1 + \nu_4$	0.12	0.31
$\nu_3 + \nu_4$	1.00	1.00
$\nu_3 + 2\nu_4$	0.65	0.13

表2. 慣性欠損 ($\text{amu } \text{\AA}^2$)

	Obs.	Calc.
Gr.	0.206	0.223
(0001)	0.434	0.437
(1001)	0.474	0.437
(0003 ¹)	1.091	0.864
(0011)	0.367	0.487