

NO₃ラジカルの基底状態の振動帰属

Vibrational assignments of the NO₃ radical in the ground state

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

The vibrational assignments in the NO₃ A₂' ground electronic state are examined in (1) LIF spectra by Fukushima and Ishiwata, (2) FT spectra of vibrational bands from the v₄=1 state, (3) perturbation analysis between v₃+v₄ and v₂+2v₄, (4) Coriolis sum rule $\zeta_3+\zeta_4=0$.

【序】NO₃ radicalの基底状態の振動の帰属については Ishiwata *et al.*¹⁾の報告で、1492 cm⁻¹付近に現れるバンドをv₃基音と帰属したが、¹⁵N種の振動数の同位体シフトが説明できないことおよびコリオリ結合定数が計算値0.7より小さな値0.19をとるなどの異常が認められた。

Stanton²⁾はKöppelらの方法にしたがって振電基底状態のNO₃の振動帰属を検討し、v₃は1000 cm⁻¹付近にあること、v₃基音の強度は1492 cm⁻¹バンドの約1/600と予測した。Jacox, Thompson³⁾は低温ネオンMatrix中にトラップされたNO₃とその¹⁵N, ¹⁸O同位体の振動バンドを系統的に観測し、同位体シフトから1492 cm⁻¹バンドはv₃+v₄と帰属した。v₃基音は低温マトリックス中でも、気相でも検出されていない。その理由は振動遷移強度と振電相互作用による電子遷移からのintensity borrowingの効果の相殺による。そうであればv₄=1(最も低い振動状態)からのホットバンドでは相殺の程度が異なり検出できる程の強度をもつと考え、高感度なフーリエ分光法を適用したところ、実際1127, 1134 cm⁻¹付近に観測できた。最初、v₃+v₄-v₄で2つのA'-E', 一つのE'-E'と帰属したが、強度の考察、およびv₄振動バンドの分光により回転定数Cが決定されたことにより、一つのA'-E'が観測されていて、もうひとつのA'-E'は強度が弱くて観測されていないとした⁴⁾。

理論的にも最も高精度なab initio計算でv₃振動数は1100 cm⁻¹が予想されている⁵⁾。そのような状況でHirota⁶⁾は最近、依然として旧帰属(Assignment I: v₃=1492 cm⁻¹)を主張する論文を発表した。本研究は、新たな帰属(Assignment II: v₃=1055 cm⁻¹)と争点を検討することにより、振動の帰属を確立することを目的とする。

【1055 cm⁻¹に観測されたレーザー励起スペクトルの帰属】

Fukushima and Ishiwata⁷⁾はB(0000)-X(0000)励起により、¹⁴NO₃では1055.3[30], 1051.2[75] cm⁻¹, ¹⁵NO₃では1052.7[75], 1038.6[38] cm⁻¹で蛍光を検出した。ここで角括弧内は相対強度を示す。強いバンドはv₁=1への蛍光として理解できる。他をHirota⁶⁾はv₄=3 l=±3 A'状態への遷移としている。しかしその帰属では以下が問題である。

- (1) v₄=3 l=±1 E'状態は1177 (FTでは1173) cm⁻¹に観測されていて、l=±3の片方のA'は1214 cm⁻¹と帰属されている。その差は41 cm⁻¹でv₄=2の解析から得られたg_{ll}=4.9 cm⁻¹と矛盾しない。ところが1055.3 cm⁻¹との差は118 cm⁻¹になり、なぜ片方だけ大きくシフトしているかの説明がされていない。
- (2) v₁=1振動数の同位体シフトが1.5 cm⁻¹で¹⁴NO₃が低い理由として、v₁=1とv₄=3 A'間の相互作用によるとしている。ところがその間に相互作用を想定すると、波動関数の混合が大きく、ほぼ50-50%に近くなる。そのような状況では2つのバンドへのLIF強度は大きく変化する。¹⁵NOではその混合が小さいとしてその強度比を用いて、計算すると¹⁴NOでは一方の強度はほとんど零になると予想される。ところが観測した強度比は両同位体種でほぼ等しい。これは2つの状態間にFermiタイプの相互作用は存在しないことを意味する。
- (3) Kim *et al.*⁸⁾は1992年cwレーザーを用いた励起LIFを観測したところ、鋭いスパイクが現れるバンドを見いだした。それらは基底電子状態のA₂'への遷移として理解されている²⁾。彼らは分解能2.5 cm⁻¹で1050 cm⁻¹では1つのスパイクしか検出していない。そのスパイクの線幅(全幅)は4.4 cm⁻¹で他のスパイクの中でも狭いので、そこに

2つのスパイクが重なっているとは考えにくい。それ故、 1055.1 cm^{-1} は E' 状態とすると、その候補は $v_3=1$ しかない。 1214 cm^{-1} は $v_4=3\ A_2'$ と帰属するのが妥当である。

$v_1=1$ 振動数の同位体シフトについては、図1に示すように非調和定数 Φ_{111} と $2v_1$ と $2v_3$ のエネルギー構造を考えれば理解できる。ここで $v_1=2$ と $v_3=2$ の間に非調和項 Φ_{113} による相互作用があり、それにより ^{14}N と ^{15}N で $v_1=1$ と $v_1=2$ の間のエネルギー差が 100 cm^{-1} になるとして、 $\Phi_{111}=221\text{ cm}^{-1}$ を使えば $^{14}\text{NO}_3$ の $v_1=1$ は $^{15}\text{NO}_3$ に比べて 1.1 cm^{-1} 低くなることが予想される。

【1134 cm^{-1} バンドを $2v_2$ - v_4 差周波バンドと帰属する場合の問題点】

Hirota⁶⁾は我々が帰属したホットバンドを $v_3\ E' - v_4\ E'$, $2v_2\ A_2' - v_4\ E'$ と帰属した。以下が問題である。

- (1) $2v_2$ 振動数の同位体シフトが v_2 基音の測定から 40 cm^{-1} と期待されるが実測は 25 cm^{-1} (LIFでは 24 cm^{-1})で大きく異なり説明できていない。 v_3+v_4 とすればよく合う。
- (2) $v_2=1$ 状態の回転定数 B から予想した $v_2=2$ の回転定数は測定値(A)と図2に示すように合わない。本研究では初めて $2v_4$ バンドの帰属をゼーマン変調スペクトルから行ったが、得られた $v_2=1$ の回転定数は以前報告した値と誤差範囲内で一致している。

【 $^{15}\text{NO}_3$ 1472 バンドでの摂動解析： v_3+v_4 と v_2+2v_4 】

コリオリ相互作用は以下の式で表されるように、 $\Delta v_2=\pm 1$, $\Delta v_4(\text{or } \Delta v_3)=\pm 1$ であり、

$$\langle v_2=0, v_4=1, N, k \pm 1, l_4 = \pm 1 | H_{\text{Cor}} / hc | v_2=1, v_4=0, N, k, l_4=0 \rangle = \pm B \Omega_{2,4} \zeta_{2,4}^b [2]^{1/2} f(N, k)$$

ここで $f(N, k) = [N(N+1) - k(k \pm 1)]^{1/2}$ 。NO₃の場合、行列要素の大きさは $0.415f(N, K)$ となる。 v_3+v_4 と v_2+2v_4 振動状態間には実験的に $0.103 f(N, K)$ と上記の行列要素の約1/4の値が得られた。これは v_3+v_4 状態が $3v_4$ と混ざり、それと v_2+2v_4 間の相互作用として理解できる。このような3次の非調和項での機構が v_3 帰属ではないので、 Φ_{4444} を含む項を想定する必要があるが、その寄与は小さく解析結果を説明できない。この摂動解析は、高分解能データにより振動帰属に制約を与え、また大きな非調和定数の存在を示している意味で重要である。

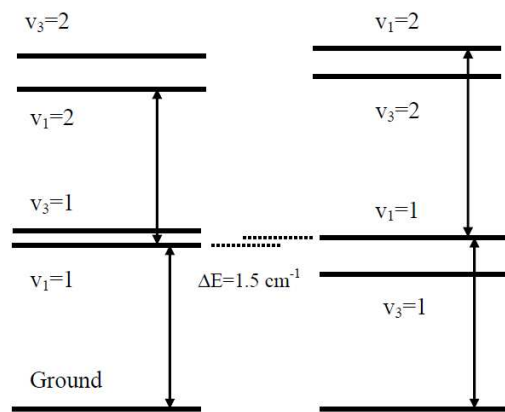


図1 $v_1=1$ の同位体シフトのためのエネルギー

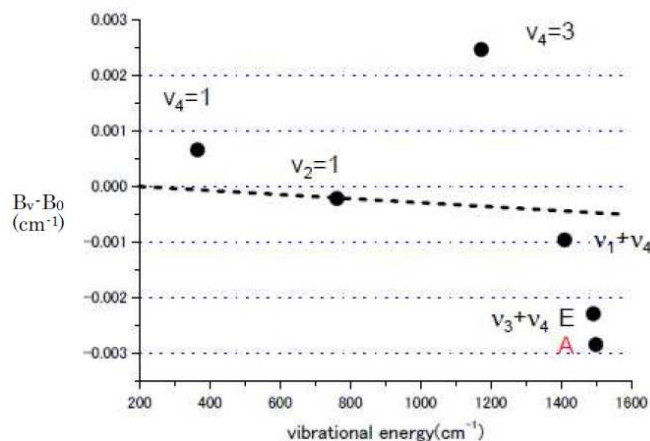


図2 回転定数 B の振動による変化

【D_{3h}型分子におけるコリオリ定数の関係 $\zeta_3+\zeta_4=0$ 】

BF₃などでは成り立っているが、NO₃で成立する保証はない。振電相互作用の効果と大きな非調和性はその関係を崩す。非調和振動の効果では、 $(001^1 1^1)$ への Φ_{444} , Φ_{344} , Φ_{333} , および Φ_{3444} を含む非調和項による $(000^0 4^2)$ 準位の混合を考えると、 $\zeta_3+\zeta_4 < 0$ になる。エネルギー差から最後の項の寄与が最も大きくなった。他に振電相互作用による電子状態からの寄与もあるので、それらを考慮すれば説明可能と思われる。

この度の考察は改めて我々の主張、低い v_3 振動数(Assignment II)を支持する。

¹⁾Ishiwata et al. JCP, **82**,2196 (1985). ²⁾Stanton, JCP, **126**, 134309 (2007), Mol. Phys. **107**, 1059 (2009), ³⁾Jacox, Thompson, JCP, **129**, 204306 (2008). ⁴⁾Kawaguchi et al. JPC **A117**, 13732 (2013). ⁵⁾Homayoon, Bowman, JCP, **141**, 161104 (2014), ⁶⁾Hirota, JMS, in press (2015). ⁷⁾Fukushima, Ishiwata, Columbus, WJ03 (2013). ⁸⁾Kim et al. JCP, **96**,4067 (1992).