

# NO<sub>3</sub>ラジカル $\nu_1+\nu_3$ , $2\nu_3$ バンドの解析—低い $\nu_3$ 振動数の再確認

## Analyses of the NO<sub>3</sub> radical $\nu_1+\nu_3$ , $2\nu_3$ bands-reconfirmation of the low $\nu_3$ frequency

(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>, 藤森隆彰<sup>b</sup>, 唐健<sup>a</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>, R. Fujimori<sup>b</sup>,  
J. Tang<sup>a</sup>, T. Ishiwata<sup>c</sup>

The 2024 cm<sup>-1</sup> and 2155 cm<sup>-1</sup> bands observed with a high-resolution FTIR spectrometer were previously assigned to  $5\nu_4$  and  $\nu_1+3\nu_4$ . In the present study, the assignments are reconsidered in the points of intensities and rotational constants, and revised to  $\nu_1+\nu_3$  combination and  $2\nu_3$  overtone bands, respectively. These band intensities originate from borrowing from the B-X electronic transition through vibronic interaction. Although the  $\nu_3$  fundamental band is not observed due to cancelation of vibrational intensity and borrowed intensity, the  $2\nu_3$  band becomes stronger than  $\nu_3$  by more than a factor of 60. These assignments and another assignment of the 2585 band as  $2\nu_3+\nu_4$  reconfirm the low  $\nu_3$  frequency of 1055 cm<sup>-1</sup>.

【序】最近、我々はNO<sub>3</sub>ラジカル $\nu_3+2\nu_4$ バンド (1927 cm<sup>-1</sup>) の解析を行ない、2000 cm<sup>-1</sup>以下のほとんどの振動準位のエネルギー値を決定できた[1]。その延長として、本研究では、2000-3000 cm<sup>-1</sup>の領域で観測されたスペクトルの解析について報告する。その中で、 $\nu_1+\nu_3$  (2024 cm<sup>-1</sup>),  $2\nu_3$  (2155 cm<sup>-1</sup>)バンドの帰属・解析ができた。これにより低い $\nu_3$ 振動数(1055 cm<sup>-1</sup>)を再確認することになった。

【振電相互作用による赤外強度】NO<sub>3</sub>類似のBF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>等の2000 cm<sup>-1</sup>より高い波数域での赤外スペクトルは、倍音や結合音になるので、その強度は基音に比べて一桁ほど弱くなる。一方、NO<sub>3</sub>では振電相互作用による intensity borrowing 機構により B<sup>2</sup>E'-X<sup>2</sup>A<sub>2</sub>' 遷移の強度が反映し、急激には弱くなっていない。後の考察のため、B-X 電子遷移の振動構造の特徴をまとめる。(i) 0-0 バンド ( $\Delta v=0$ ) が強い。(ii)  $\Delta v_1=1$  は  $\Delta v=0$  の 0.5-0.7 倍の強さで観測される。振動の対称性は同じながら  $\Delta v_2=2$  の報告はない。(iii)  $\Delta v_3=1$ ,  $\Delta v_4=1, 3$  は D<sub>3h</sub> 対称では禁制だが、振電相互作用で観測されている。しかし  $\Delta v_4>3$  は帰属されていない。(iv)  $\Delta l_i (= \Delta l_3 + \Delta l_4) = 0$  は  $\Delta l_i = 1, 2$  より強い。(v) E'-A' 振電バンドでは E'-A<sub>2</sub>' のみが観測されていて、Kim et al.[2]の実験ではそれら遷移はスパイクを伴っている。これらの特徴が赤外スペクトルに現れる。

### 【 $\nu_1+\nu_3$ , $2\nu_3$ バンドの帰属】

図1に2000 cm<sup>-1</sup>付近のFTIR吸収スペクトルを示す。1998年当時、2024 bandを $5\nu_4$ に2155 bandを $\nu_1+3\nu_4$ に帰属した[3]。 $\nu_3$ 振動数を1492 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_1=1050$ ,  $\nu_2=762$ ,  $\nu_4=365$  cm<sup>-1</sup>)と仮定すると、それ以外候補がなかった。また1927, 2206, 2264バンドは $\nu_3=1492$  cm<sup>-1</sup>では帰属できなかった。その後、 $\nu_4$ 基音、 $3\nu_4$ バンドが検出され、2024バンドの強度は $\nu_4$ 基音と同程度で、3倍音より強かったので $5\nu_4$ に帰属するのは無理がある。また振電相互作用では $\nu_4=5$ は励起B電子状態の $\nu_4=4$ と混じるが、基底状態から $\Delta\nu_4=4$ はかなり弱いと予想され、B-Xバンドの吸収およびLIFスペクトルでも明確には帰属されていない。2024バンドの上の状態の回転定数は $B=0.4534$  cm<sup>-1</sup>と定まり、基底状態の値 $B_0=0.4585$ よりかなり小さい。 $\nu_4$ 振動(変角)励起では大きくなるはずで、このように小さな $B$ は、伸縮振動の関与を示唆する。こうして強

度と回転定数の大きさから、 $5\nu_4$  帰属を見直し、振動エネルギー値を参照して  $\nu_1+\nu_3$  と帰属した。

また 2155 band の観

測された強度は  $3\nu_4$  ( $1173\text{ cm}^{-1}$ ) の約 3 倍で、 $\nu_1+3\nu_4$  としては強すぎる。本研究で新たに 3 つの弱いバンドの解析ができ、その中のひとつのバンドは  $2206\text{ cm}^{-1}$  に観測され、強度 ( $3\nu_4$  と同程度) および回転定数の大きさ

( $0.45797\text{ cm}^{-1}$ ) から  $\nu_1+3\nu_4$  に帰属できた。それゆえ、 $2155\text{ cm}^{-1}$  の候補は  $2\nu_3$  しか残らなかった。

$\nu_3$  基音は、振動遷移モーメントと電子遷移からの intensity borrowing による遷移モーメントが打ち消し合って FT の感度では検出できていない。一方、結合音  $\nu_1+\nu_3$ 、および倍音  $2\nu_3$  では振動強度が基音の約 1/10 になり、intensity borrowing はそのままか少々小さくなる程度で残り、かなりの強度が期待される。 $\nu_1+\nu_3$  は B(1000)-X(0000) から、 $2\nu_3$  は B(0010)-X(0000) からの intensity borrowing で見えていて、結果、結合音、倍音が基音より圧倒的 (数十倍) に強くなっている。そのような例はこれまでは NCN ラジカルで知られている。

さらに  $2585\text{ cm}^{-1}$  バンドは以前  $2\nu_1+\nu_4$  への帰属の可能性が提案されている[4]。その後、 $\nu_1+\nu_4$  が  $1413\text{ cm}^{-1}$  に検出されたが、その強度は  $2585$  バンドの約 1/5 だった。 $2\nu_1+\nu_4$  は  $\nu_1+\nu_4$  と同程度か弱いと予想されるので、 $2585$  バンドは  $2\nu_1+\nu_4$  には帰属できない。残りの候補としては  $2\nu_3+\nu_4$  しかない。 $2024, 2155, 2585$  3 つのバンドは  $\nu_3$  振動数= $1055\text{ cm}^{-1}$  を採用して初めて帰属できるので、結果的にその低い  $\nu_3$  振動数を再確認できたことになる。

#### 【 $\nu_1+\nu_3, 2\nu_3$ バンドの回転構造の解析】

$2000\text{ cm}^{-1}$  台で観測されたほとんどのバンドでコリオリ相互作用 ( $\Delta K=\pm 1$ ) による摂動の効果が認められたが、 $2024$  バンドではその効果はなく、局所的に  $\Delta K=\pm 2$  の摂動が認められた。摂動相手として、 $\nu_4=5$  との相互作用も検討したが回転定数の大きさから、 $\nu_1=2$  状態との相互作用で説明した。同様な項は  $\text{CH}_3^+$  でも報告されている。解析により  $2\nu_1=2008.8\text{ cm}^{-1}$  が得られ、LIF の値  $2012\text{ cm}^{-1}$  と近い。

$2155$  バンドの  $K=1$  では  $l$  型二重項の効果が観測されたが、通常の (2, 2) 共鳴による  $q_3$  の効果ではなく、(2, -4) 共鳴の  $Q_3$  定数で説明できた。これは状態が  $2\nu_3$  の  $l=\pm 2$  であることに対応している。

【参考文献】 [1] K. Kawaguchi et al. J. Mol. Spectrosc. 334, 10 (2017).

[2] Kim et al. J. Chem. Phys., 96,4957 (1992).

[3] Kawaguchi et al. Chem. Phys. 231, 193 (1998).

[4] Ishiwata et al. J. Mol. Spectrosc. 153, 167 (1992).

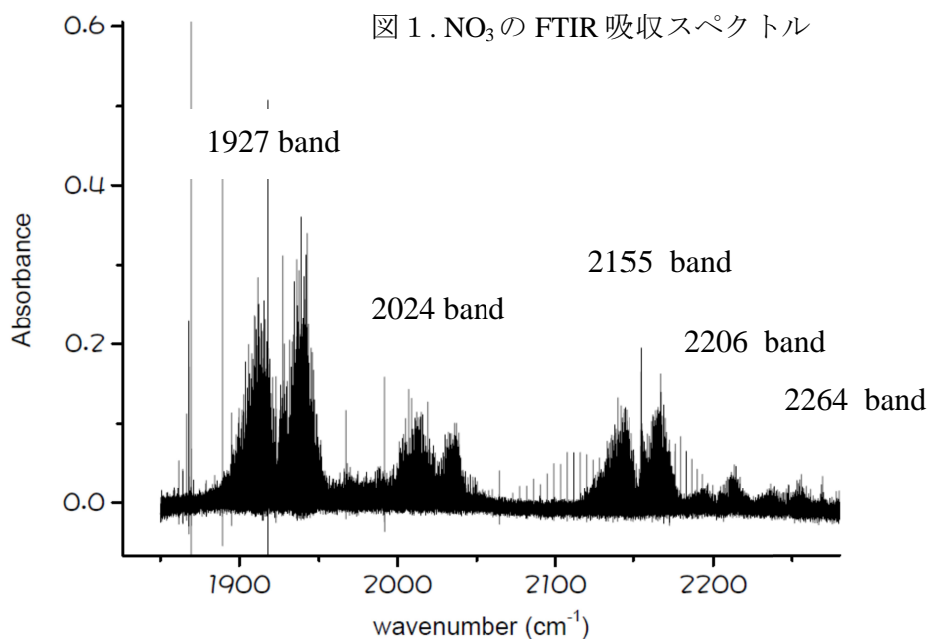


図 1.  $\text{NO}_3$  の FTIR 吸収スペクトル