

# <sup>15</sup>NO<sub>3</sub>ラジカルのFTIR分光と振動準位解析

## FTIR spectroscopy of the <sup>15</sup>NO<sub>3</sub> radical and analysis of vibrational levels

(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 2004 cm<sup>-1</sup> and 2128 cm<sup>-1</sup> bands of <sup>15</sup>NO<sub>3</sub> observed with a high-resolution FTIR spectrometer were assigned to  $\nu_1+\nu_3$  combination and  $2\nu_3$  overtone bands, respectively. The observed (1010) and (0020) states are perturbed by (2000) and (1101) states through  $\Delta k=2$  interaction and Coriolis interaction, respectively. Effective 1<sup>st</sup>- order Coriolis coupling constants of the observed states are partly explained by the vibronic interaction from the  $B^2E'$  state. Vibrational energy levels of <sup>15</sup>NO<sub>3</sub> and <sup>14</sup>NO<sub>3</sub> observed by IR and LIF were simultaneously analyzed with a large energy matrix to determine anharmonic constants.

【序】最近、我々は <sup>14</sup>NO<sub>3</sub> ラジカル 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した[1]。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・解析ができたことは特筆すべきで、2024 cm<sup>-1</sup> バンドは、 $\nu_3=1492$  cm<sup>-1</sup> 仮定では  $5\nu_4$  しか候補がなく、強度、回転定数の大きさから、

それが否定され、低い  $\nu_3$  振動数(1055 cm<sup>-1</sup>)を採用することにより初めて  $\nu_1+\nu_3$  と帰属できた(図1)。本研究では、<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> の  $\nu_1+\nu_3$  (2004 cm<sup>-1</sup>),  $2\nu_3$  (2128 cm<sup>-1</sup>) バンド[2]の解析について報告する。

また、多くの振動準位がわかってきたので、両同位体種の振動準位の解析を3次、4次非調和定数を含めて行ったので報告する。

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

2128 cm<sup>-1</sup> バンドでは(1101)からのコリオリ相互作用

( $\Delta K=\pm 1$ )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。図1 <sup>14</sup>NO<sub>3</sub> の赤外スペクトルとその帰属(oldは  $\nu_3=1492$  cm<sup>-1</sup>, 摂動相手はエネルギーの値、対称性から  $\nu_1=2$  状態に帰属した。

【スピン・軌道相互作用定数とコリオリ結合定数】

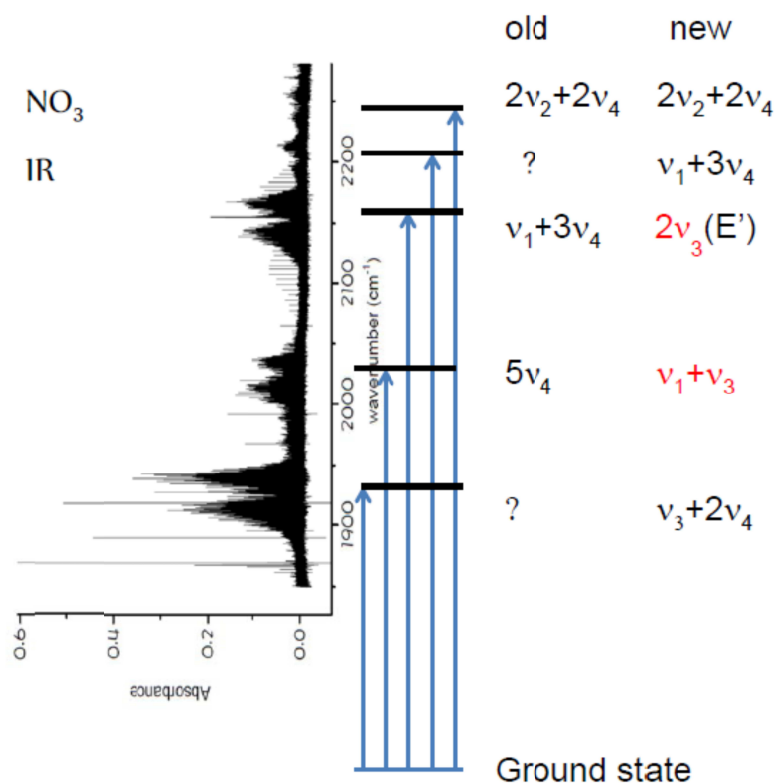


図1 <sup>14</sup>NO<sub>3</sub> の赤外スペクトルとその帰属(oldは  $\nu_3=1492$  cm<sup>-1</sup>, 摂動相手はエネルギーの値、

new は  $\nu_3=1055$  cm<sup>-1</sup>)

$^{15}\text{NO}_3$ の主な分子定数を表1にまとめた。 $E_p$ は摂動を及ぼす振動状態のエネルギーである。摂動を考慮することにより  $2128\text{ cm}^{-1}$  バンドの解析では以前[2]に比べて2倍以上のスペクトル線を含めることができた。 $2\nu_3$ では  $l_3=\pm 2$ なので、 $C\zeta$ と  $a_{\text{eff}}$ 値は以前の半分で符号は逆になっている。

スピン・軌道相互作用定数( $a_{\text{eff}}$ )とコリオリ結合定数( $C\zeta$ )には  $B^2E'$  状態からの振電相互作用

$$V' = h_3(q_{e+}Q_{3-} + q_{e-}Q_{3+}) \quad (1)$$

の効果が、次式のように表れる。

$$a_{\text{eff}} = h_3^2 \left( \frac{a_{\text{SO}}}{\Delta E^2} - \frac{a_{\text{SO}}'}{(\Delta E + 2\nu_3')^2} \right) \quad (2)$$

$$\zeta(\tilde{X}, \nu_3=1, l_3=1) = \frac{4h_3^2(\zeta_3)_B}{(\Delta E + 2\nu_3')^2} \quad (3) \quad \zeta(\tilde{X}, \nu_3=2, l_3=2) = \frac{h_3^2(\zeta_3)_B}{\Delta E} + \frac{5h_3^2(\zeta_3)_B}{(\Delta E + 2\nu_3')^2} \quad (4)$$

ここで $\Delta E$ は相互作用する振電準位間の最小エネルギー差、 $a_{\text{SO}}$ は  $B^2E'$  状態のスピン・軌道相互作用定数で  $^{15}\text{NO}_3$ では  $-12\text{ cm}^{-1}$ より絶対値で大きな値が報告されている[3]。 $h_3$ は振電相互作用定数で、スピン・軌道相互作用定数より  $1656\text{ cm}^{-1}$ と得られ、 $\nu_3$ 振動の非調和性からは  $h_3=1910\text{ cm}^{-1}$ が得られるが、波動関数の混合を考慮すれば $\nu_4$ 振動の大きな効果が効いてくるので、これより小さくなると予想される。式(2)で  $a_{\text{SO}}$ が負なので、 $^{14}\text{NO}_3$ のこれまで測定された全ての  $E'$  状態で  $a_{\text{eff}}$ は負であった。このたび  $^{15}\text{NO}_3$ の  $\nu_1+\nu_3$  状態で初めて正の値が得られた。しかしその値は通常の  $a_{\text{eff}}$ の約  $1/10$ 程度で、式(2)の第2項の寄与が1項より少し大きくなることを示している。式(3-4)の  $(\zeta_3)_B$ は  $B^2E'$  状態の  $\zeta_3 (= -\zeta_4)$ で steep なポテンシャルから  $+0.8$ 程度が期待されるので、両状態とも正の値が予想されるが、 $\nu_1+\nu_3$ で負になるのは、 $\nu_1+\nu_3$ が非調和項により他の振動状態と混じり、しかも $\nu_4$ 振動による振電相互作用の方が大きいこととして理解される。波動関数の混合した状態の係数を求めるためには非調和ポテンシャルを決めることが必須であるので、次に示すようにエネルギー行列による解析を行った。

【振動準位の解析】  $^{14}\text{NO}_3$ ,  $^{15}\text{NO}_3$ のこれまで観測されていて、帰属が確立している振動準位を調和、3次、4次の非調和項を含むエネルギー行列の対角化により求め、最小自乗フィットを行った。ここでパラメーターの数は3次が9個、4次が18個あり、振動準位は  $^{14}\text{NO}_3$ ,  $^{15}\text{NO}_3$ でそれぞれ64, 42個 ( $E$ 種は2重にカウント)なので、いくつかの非調和定数は Stanton[4]または *ab initio*計算により得られた値に固定した。ただし、 $\nu_3$ と  $\nu_4$ 振動が関与する非調和定数は異常に大きな値が報告されていたので、採用しなかった。非調和定数の同位体による違いを振動座標 $Q$ の2乗の係数の比、すなわち、換算質量比に関係する値を重い種の定数に掛けることで同時フィットを行った。同位体シフト量の計算値の誤差は  $1\text{ cm}^{-1}$ 程度であり、一方この計算による全体の標準偏差は約  $9\text{ cm}^{-1}$ だったので、現段階ではこのような同時フィットが可能である。 $\nu_2$ 振動が奇数個励起された  $A''$ ,  $E''$  状態も  $A'$ ,  $E'$  状態と同じパラメーターを用い、同時解析を行った。エネルギー行列には基底状態から  $7350\text{ cm}^{-1}$ 上の準位まで含め次元数は最大2704になった。フィットに用いた準位の最も高いのは  $2902\text{ cm}^{-1}(\nu_1+\nu_3+2\nu_4)$ であった。決定した非調和定数については講演時に示す。

【参考文献】 [1] K. Kawaguchi et al. *J. Mol. Spectrosc.* 344, 6 (2018). [2] T. Ishiwata et al. *J. Phys. Chem. A*, 114, 980(2010). [3] K. Tada et al. *J. Chem. Phys.* 142, 114302-1 (2014). [4] J. F. Stanton, *Mol. Phys.* 107,1059 (2009).

表1  $\nu_1+\nu_3$ ,  $2\nu_3$ バンドの分子定数( $\text{cm}^{-1}, 1\sigma$ )

	$\nu_1+\nu_3$	$2\nu_3$
$B$	0.453368(32)	0.454451(22)
$C$	0.2257690(22)	0.2258817(60)
$C\zeta$	-0.0046422(91)	+0.011135(19)
$a_{\text{eff}}$	+0.01574(40)	-0.03226(31)
$E$	2003.98481(36)	2128.52180(59)
$E_p$	1981.88(10)	2142.0673(42)