

NO₃ ラジカルの振動誘起回転遷移

(九大院理・九大宇宙セ) ○田中桂一、原田賢介

Vibrationally Induced Rotational Spectrum of the NO₃ Radical (Kyushu Univ. Dept. Chemistry, ISWSE) ○K. Tanaka, and K. Harada

The NO₃ radical is a symmetric molecule with D_{3h} symmetry having the X²A'₂ ground electronic state. Although NO₃ is a non-polar molecule due to the symmetry, a small electric dipole moment is induced perpendicular to the molecular z-axis when the degenerate vibrations as ν₃ (NO Str.) and ν₄ (Deform.) are excited which will cause weak vibrationally induced rotational transitions in the MMW region. Observation of the rotational transitions is important because it will give us the rotational constant C₀ along the z-axis and also discriminates the vibrational mode of ν₃ fundamental state from that of the ν₃+ν₄ combination state. Vibronic mixing of the degenerate vibrational states and the electronic excited state (B²E') will give us the larger induced dipole moment borrowing the transition moment of the electronic transition.

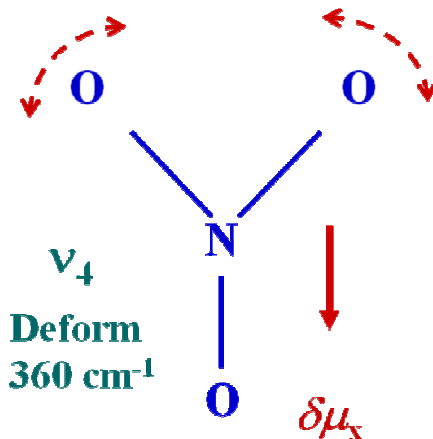


Fig. 1 Induced Dipole Moment of NO₃

<序論> NO₃分子はD_{3h} 対称性を持つ対称コマラジカル分子(X²A'₂)である。永久電気双極子を持たないので通常の回転遷移は観測されないが、縮重振動ν₃

(NO伸縮)やν₄(NO変角)が励起されるとz(C₃)-軸と垂直な方向に0.005D程の小さな電気双極子δμ_xが誘起される(図1)。これにより選択則(ΔJ = 0, ±1, 2Δk = -Δl = ±2)を持つ”回転遷移”が生じるが、この観測は重要である。すなわちklの異なる(Δk = ±1, l=1↔-1)準位間を結び付け、赤外遷移(Δk = Δl)の結果と合わせると基底状態のKの異なる(ΔK=±2)準位間のエネルギー間隔ΔE_{K±2,K}を与える(図3)。これにより通常は求められない対称コマ分子のz-軸周りの回転定数A₀や遠心力歪定数D_{K0}が決定されるからである。

また縮重振動の2ν_tやν_t+ν_t励起状態でも振動誘起回転遷移が観測可能であるが、選択則は基本音ν_tとは異なる。従ってこの事を利用すれば論争されている赤外1492 cm⁻¹バンドの帰属がν₃状態かν₃+ν₄状態であるかを実験的に確定出来る。^{1,2)}

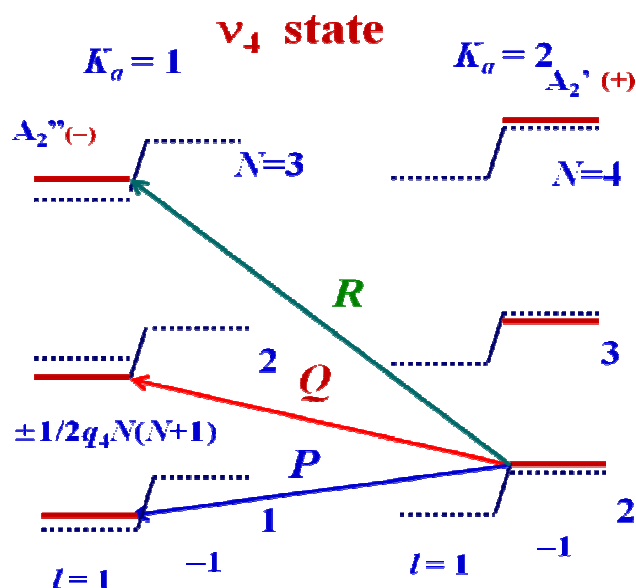


Fig. 2. Energy levels of NO₃ K_a = 1 ← 2

<理論的考察>

回転遷移能率を与えるのは双極子能率の2次微係数 $(\partial^2 \mu_x / \partial q_{ix}^2)_e$ であるがこれは同時に縮重振動の倍音 $2\nu_l$ の赤外遷移能率をも与える。回転遷移は ν_l 状態では縮重状態間 ($e' \leftrightarrow e'$) で、また $2\nu_l$, $\nu_l + \nu_l$ 状態では振動副準位間 ($e' \leftrightarrow a_1, e' \leftrightarrow a_2$) で生じる。前者は純回転遷移 ($2\Delta k = -\Delta l = \pm 2$) を与えるが、副準位間はエネルギー差 (~数 cm^{-1}) があるので後者は異なるスペクトルを与え、これにより振動状態を識別する事が可能である。

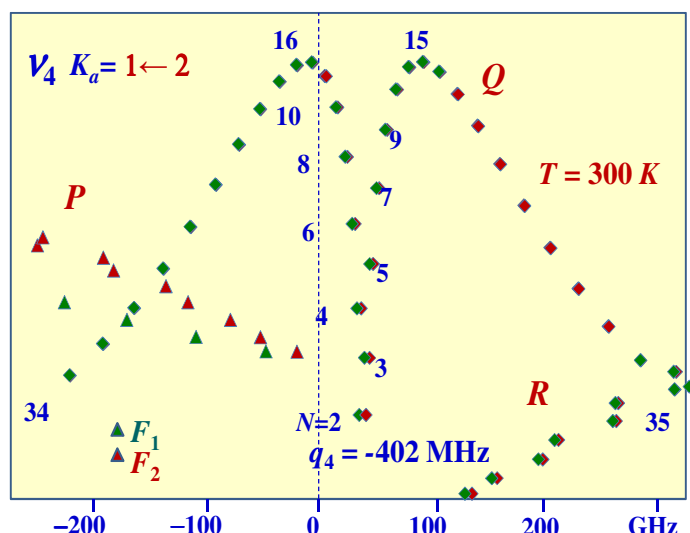


Fig. 3 MMW Transitions of NO_3 $K_a = 1 \leftarrow 2$

FT 赤外分光による振動回転遷移の観測に基づいて ^{1, 2)} ν_4 状態および、 ν_3 または $\nu_3 + \nu_4$ 状態の振動誘起回転遷移を予測した。 ν_4 状態の $K_a=1$ と 2 の回転準位を図 2 に示すが、酸素核 ($I=0$) の核スピン重率により実線で示した状態が存在し、 $K_a=2, l=-1$ と $K_a=1, l=1$ 間に回転遷移が生じる。~300 GHz 領域の予想スペクトル ($T=300\text{K}$) を図 3 に示す。 Q -枝 ($\Delta N=0$) は $K_a=1$ 準位の l -型 2 重項により N の偶奇により大きく分裂する。また各回転準位は不対電子のスピン回転相互作用により二つに分裂 (F_1, F_2) する。同様な振動誘起回転遷移が $K_a=5 \leftrightarrow 4$ ($\nu_0=85\text{GHz}$), $8 \leftrightarrow 7$ (140GHz), $11 \leftrightarrow 10$ (200GHz), $14 \leftrightarrow 13$ (255GHz) 領域に観測される。これらのバンドでは l -型 2 重項分裂は小さく主な分裂は電子スピン分裂 (F_1, F_2) に起因する。また Q -枝 ($\Delta N=0$) は括弧内に示した領域に集中しており MMW 分光の測定に適している。

縮重振動 ($e', l = \pm 1$) が励起されると振電相互作用により縮重電子状態 ($E', L = \pm 1$) との混合が起こる、 $\Psi_{\nu l} = |\nu_l, l = \pm 1\rangle - a_{\nu l} |e_l, L = \pm 1\rangle$ 。これにより電子遷移能率が振動遷移能率に混合し、通常は 0.01D 程度である振動誘起遷移能率がより大きくなる可能性がある。実効的なスピン回転分裂 (F_1, F_2) の定数 a_{eff} は ν_4 状態では -0.17cm^{-1} と報告されている。これは $a_{\text{eff}} = a_{\nu l}^2 A$ で与えられるが、振電相互作用すなわち B 電子状態 (${}^2E'$) のスピン軌道相互作用 ($A=10\text{cm}^{-1}$) の寄与が大きい。

<実験> 予想周波数に基づき ν_4 振動状態の $K_a=5 \leftrightarrow 4$, Q 枝 (85 GHz 領域) と $K_a=8 \leftrightarrow 7$, Q 枝 (140 GHz) をまず測定し、ついで ν_3 振動状態へ拡大する。測定には九大の多重反射ミリ波分光装置 (有効光路長 12m) を用いる。周波数変調法により 2 次微分線形の吸収スペクトルを観測する。 NO_3 は N_2O_5 (30mTorr) を 6ϕ ガラス管に流し 130°C で熱分解 ($\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$) し生成した。原料の N_2O_5 は、 P_2O_5 を用いて発煙硝酸をオゾン気流中で脱水して ($2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$) 合成し、真空蒸留法で精製した。弱い振動誘起回転遷移の測定のためには、極性分子 ($\text{N}_2\text{O}_5, \text{NO}_2, \text{HNO}_3$) の強い吸収線を取り除き測定する必要がある。得られた実験結果を報告する予定である。

文献 1) *JCP* **82**, 2196 (1985), *JCP* **93**, 951 (1990), *JMS* **310**, 99 (2015). 2) *MP* **107**, 1059 (2009), *JMS* **268**, 85 (2011), *JPCA* **117**, 13732 (2013), *JMS* **334**, 10 (2017), *JMS* **344**, 6 (2018).