

## NO<sub>3</sub>ラジカルのDifference bandsの赤外レーザー分光 Infrared laser spectroscopy of difference bands of the NO<sub>3</sub> radical

(岡山大) 川口 建太郎, 唐 健

(Okayama Univ.) K. Kawaguchi, J. Tang

Three difference bands of NO<sub>3</sub>, ( $\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4$ )=(2000)-(0001), (1000)-(0001) and (0010)-(0001) band, have been observed in the 1643, 685, and 690 cm<sup>-1</sup> regions, respectively, with an infrared diode laser spectrometer. These bands are thought to be observed by intensity borrowing from the electronic transition  $B^2E'-X^2A_2'$  through vibronic interaction. The molecular constants of the  $\nu_1=2$  and  $\nu_3=1$  states have been determined. The  $\nu_1 - \nu_4$  band was not assigned because of the weakness compared with the  $\nu_3 - \nu_4$  band.

【序】NO<sub>3</sub>ラジカルの基底状態 ( $^2A_2'$ ) 振動構造には  $E'$  電子励起状態からの振電相互作用

$$V' = h_3(q_{e+}Q_{3-} + q_{e-}Q_{3+}) + h_4(q_{e+}Q_{4-} + q_{e-}Q_{4+})$$

の効果が現れ、 $\nu_3, \nu_4$  振動数が通常より低くなり、また、 $\nu_3$  振動の強度を打ち消しこれまで  $\nu_3$  基音は観測されていない。しかしながら図1に示すような  $\nu_4=1$  からの Difference bands の強度は  $\nu_4=1, \nu_3=1$  状態が  $E'$  電子状態の性質を持つので電子遷移モーメントにより、通常の difference bands より強くなるのが期待される。本研究では、これまでの高分解分光では観測されていない  $\nu_3=1$  状態の分子定数を得る目的で赤外ダイオードを用い3つの difference bands を測定したので報告する。なお福島・石渡[1]は4波混合により  $\nu_1=1$  で1つ、 $\nu_3=1$  状態で2つの準位を観測している。ただ、その論文の著者は  $\nu_3=1$  とは帰属していないので、最近の光電子分光法では Babin 等[2]は初めて  $\nu_3=1$  を観測したと主張している。なお  $\nu_3=1$  の代わりに候補  $\nu_4=3$  帰属については本研究で予想スペクトルを計算し、観測データと比較したが説明はできなかった。

【実験】赤外ダイオードレーザーは Laser Analytics 社の液体窒素温度以下で動作する旧式のシステムを用いた。長光路吸収セルは長さ 1 m, 60 mm  $\Phi$  のガラス管で、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガス導入部付近 40 cm に渡ってヒーターを巻き、140°C に加熱することにより NO<sub>3</sub> ラジカルを生成した。FT 分光ではマイクロ波放電で生成した F 原子と HNO<sub>3</sub> の反応により生成してきたが、それに比べて約半分の NO<sub>3</sub> が生成していることを、1927 cm<sup>-1</sup> バンドで確認した。NO<sub>3</sub> は連続排気条件でのみ観測されたので、熱分解で同時に生成する NO<sub>2</sub> と区別するために、封じきった状態でもスペクトルを測定した。

【観測スペクトルと解析】

### I. (2000)-(0001)バンド

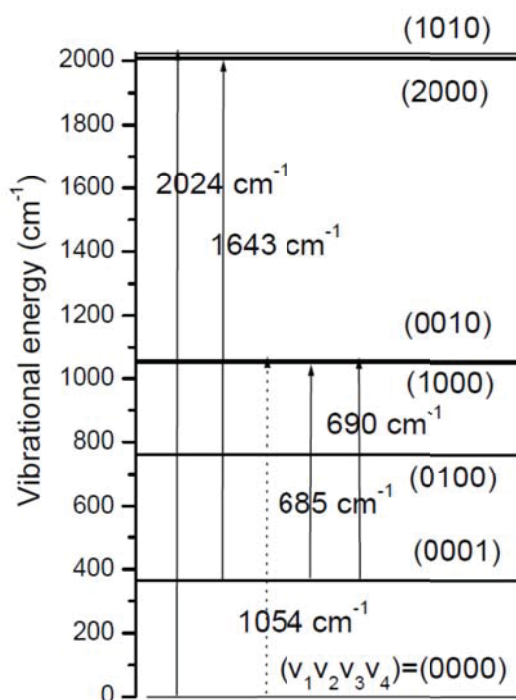


図1 NO<sub>3</sub>の振動エネルギー準位

以前の(1010)*E*-(0000)*A'*バンド(2024 cm<sup>-1</sup>)の解析で、 $\Delta K=2$ 型( $\Delta v_1=1, \Delta v_3=1$ )の振動回転相互作用が認められ、相互作用する相手(2000)*A'*状態の分子定数が決定されていた[3]。本実験では(2000)-(0001)バンド 1630-1661 cm<sup>-1</sup>を掃引したところ、多くの強いNO<sub>2</sub> *v*<sub>3</sub>バンドのスペクトル線の中に、連続排気条件でのみ観測されるスペクトル線が検出できた。これらを過去のFTデータと比較したところ約1%の吸収強度で測定されていた。(2000)と(1010)間の相互作用を含んだエネルギー行列を用いて、(1010)-(0000)バンド 444本、(2000)-(0001)104本の同時解析により  $E(2000)=2009.1225(13)$ ,  $B=0.453970(28)$ ,  $C=0.2256027(82)$  cm<sup>-1</sup>と決定された。慣性欠損は0.455で理論値0.206より大きいのは他の状態との混合によると思われる。また相互作用定数 $\xi$ は-0.002497(24) cm<sup>-1</sup>で以前の値-0.002528(19)と一致している。

## II. (1000)-(0001)バンドと(0010)-(0001)バンド

領域 666-708 cm<sup>-1</sup>の間の12のモードで、データが取得できたが、NO<sub>2</sub> *v*<sub>2</sub>バンドの強いスペクトル線に妨害されていた。NO<sub>2</sub>が比較的少ない領域のスペクトルを図2に示す。ここで、NO<sub>2</sub>のスペクトル線はHITRANデータおよび封じ切った状態でのスペクトルとの比較により除去している。解析には上記と同じ $\Delta k=2$ 型の振動回転相互作用を含めたエネルギー行列を用いた。その相互作用定数 $\xi$ は波動関数の混合を考慮して-0.0018 cm<sup>-1</sup>を初期値とした。(1000)-(0001)バンドではスピン分裂が*v*<sub>4</sub>=1状態のスピン・軌道相互作用定数  $a_{\text{eff}}$ の効果が主となるので、各スペクトル線のスピン分裂はほぼ正確に予測できる。また福島・石渡の測定[1]によりバンドオリジンが  $1051.26 \pm 0.06$  cm<sup>-1</sup>と報告されていて、回転定数を(2000)状態の値から見積ると遷移周波数をかなり正確に予想でき、それを図2に示す。仮定した回転定数の誤差、バンドオリジンの誤差を考慮しても、観測されている強いスペクトル線は説明できなかった。*v*<sub>1</sub>-*v*<sub>4</sub>バンドが2*v*<sub>1</sub>-*v*<sub>4</sub>に比べて弱い理由は検討中である。強い線は*v*<sub>3</sub>-*v*<sub>4</sub>に帰属され、約50本の帰属スペクトル線の解析により、バンドオリジン  $1055.214(4)$  cm<sup>-1</sup> コリオリ結合定数  $0.00592(4)$  cm<sup>-1</sup>など決定され、図2にそれら分子定数を用いた計算スペクトルも示す。スピン・軌道相互作用定数は  $a_{\text{eff}}=-0.015(2)$  cm<sup>-1</sup>で*v*<sub>4</sub>=1における値-0.167 cm<sup>-1</sup>の約1/10で振電相互作用の考察に有用である。回転定数は  $0.45479(5)$  cm<sup>-1</sup>と2*v*<sub>3</sub>状態と同程度で2*v*<sub>3</sub>における*v*<sub>4</sub>振動の混合の効果が大きいことを示している。

【謝辞】 レーザー分光計を譲っていただき、また*v*<sub>3</sub>-*v*<sub>4</sub>バンド測定について議論いただいた田中桂一博士、原田賢介博士、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>合成のためにオゾナイザーを使用させていただいた福島勝博士、ダイオードレーザー素子を貸していただいた金森英人博士に感謝致します。

- [1] 福島、石渡, 分子分光研究会 (2018, つくば)  
 [2] Babin et al. J. Chem. Phys. Letters, 11 (2020) 395.  
 [3] Kawaguchi et al. J. Mol. Spectrosc. 344 (2018) 6.

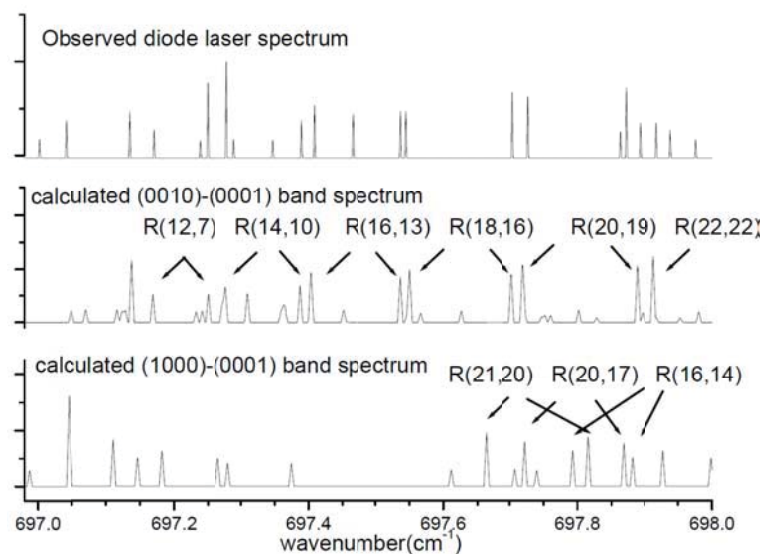


図2.ダイオードレーザーにより観測されたスペクトルと計算スペクトルの比較