

# NO<sub>3</sub>の SVL ケイ光スペクトル

## SVL dispersed fluorescence spectra of NO<sub>3</sub>

福島 勝、石渡 孝  
広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata  
Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

We have generated NO<sub>3</sub> under supersonic free jet expansion condition, applying pyrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and observed laser induced fluorescence (LIF) of the  $B^2E' - X^2A_2'$  electronic transition. We have measured dispersed fluorescence spectra from single vibronic levels (SVL) of the  $B^2E'$  state. Analyzing vibronic structure of the dispersed fluorescence spectra, information on the vibrational structure of the  $X^2A_2'$  state has been obtained.

【序】NO<sub>3</sub> は基本的な窒素酸化物の1つであり、赤の可視領域に光吸収をもち、大気化学で重要なフリーラジカルとして知られている。このため、かなり以前より、光化学および分光学などの多くの分野で興味もたれてきた。赤色領域の吸収はNO<sub>3</sub>の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移と帰属され、多くの研究がなされているが、振電バンドがブロードなため、 $B^2E'$ 状態の振動構造は、未だに、ほとんど解明されていない [1]。 $X^2A_2'$ 状態は、赤外分光からその振動構造の解析が進められ、かなりの情報が得られているが、未解決の問題も多い。本研究ではNO<sub>3</sub> $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移の単一振電準位 (SVL; Single Vibronic Level) からの分散ケイ光スペクトルを測定し、その振動構造から $X^2A_2'$ 状態の振電構造を検討した。

【実験】NO<sub>3</sub>はArにシードしたN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の熱分解で生成させた。熱分解はノズルオリフィス直下の約30 mm長のセラミック管で行った。レーザー誘起ケイ光LIF (Laser Induced Fluorescence) は熱分解管出口の下流、約20 mmで励起し、その下流、約10 mmで観測した。分散ケイ光スペクトルは、焦点距離500 mmの分光器で測定した。

【結果】色素DCMの領域でLIF励起スペクトルを測定した。このエネルギー領域では、測定したスペクトルは吸収スペクトルと良く対応している (DCMより高いエネルギー領域では、ケイ光の量子収率が低下し、LIF励起スペクトルは、測定しにくくなる)。励起スペクトルに現れた最も低エネルギー (15,103 cm<sup>-1</sup>) にある振電バンドを基準 (以下、0+0 cm<sup>-1</sup> バンドと記す) とし、この0+0 cm<sup>-1</sup> バンドとこれより26, 770, 850, 948 cm<sup>-1</sup> 高い振電バンド (以下、+26, +770, +850, +948 cm<sup>-1</sup> バンドと記す) の合わせて5つの振電バンドを励起して、SVL分散ケイ光スペクトルを測定した。スペクトルに現れた振動構造の特徴について考察し、各バンドの上準位 (つまり、 $B^2E'$ 状態の振動準位) に関する知見を得た。その結果、(a) +26 cm<sup>-1</sup> バンドの上準位は0+0 cm<sup>-1</sup> バンドのそれと同じ特徴をもつこと、(b) +770 と +850 cm<sup>-1</sup> バンドの上準位は同じ特徴をもち、2  $\nu_4$  準位 ( $\nu_4$  の倍音) に帰属される可能性があること、(c) +948 cm<sup>-1</sup> バンドは1  $\nu_1$  準位 ( $\nu_1$  の基音) に帰属されることなどを報告した [2]。今回は、スペクトルの振動構造の解析し、 $X^2A_2'$ 状態の振動構造について考察した結果について、主に+770 cm<sup>-1</sup> バンドのスペクトルを基に報告する。

+770 cm<sup>-1</sup> のスペクトルの振動構造には、(1) 0+0 cm<sup>-1</sup> バンドのスペクトルと同じ振動構

造（以下、「0+0 構造」と記す）が現れる（以下、「0+0 構造 0」と記す）、(2) 756  $\text{cm}^{-1}$  にあるバンドを基準に 0+0 構造が現れる（以下、「0+0 構造 765」と記す）、(3) “0+0 構造 765” に属する振電バンドは、基準である 756  $\text{cm}^{-1}$  バンドを反映し、“0+0 構造 0”のバンドに比べて、そのバンド幅が広い、という 3 つの特徴がある。赤外分光で注目されている 1,492  $\text{cm}^{-1}$  バンド（取り合えず、X 準位とする）は “0+0 構造 0” と “0+0 構造 765” の 2 つの 0+0 構造の両方に現れている。2,254  $\text{cm}^{-1}$  のバンドが “0+0 構造 765” の 1,492  $\text{cm}^{-1}$  バンドに対応し、 $765 + 1,492 = 2,257 \text{ cm}^{-1}$  に測定精度内で一致している。さらに、特徴 (3) のバンド幅の特徴から、2,254  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは 765  $\text{cm}^{-1}$  バンドと 1,492  $\text{cm}^{-1}$  バンドとの結合音であることは間違いないと考えられる。ここで、“0+0 構造 765”の基準となる 756  $\text{cm}^{-1}$  のバンドが、 $2 \nu_4$  準位（ $\nu_4$  の倍音）に帰属されることから、“0+0 構造 765”の振動準位は、“0+0 構造 0”に  $2 \nu_4$  準位が加わった結合準位と考えることができる。したがって、2,254  $\text{cm}^{-1}$  バンド（“0+0 構造 765”の 1,492  $\text{cm}^{-1}$  バンド）は  $X + 2 \nu_4$  の結合準位に帰属できる。ここで、 $\nu_4$  振動は非調和性が高いとされている。したがって、X に  $\nu_4$  振動が関与しているとは考えにくい。なぜなら、X に  $\nu_4$  振動が 1 量子関与している場合、例えば  $X = z + \nu_4$  と仮定すると、2,254  $\text{cm}^{-1}$  バンド（“0+0 構造 765”の 1,492  $\text{cm}^{-1}$  バンド）のエネルギー位置  $X + 2 \nu_4$  は  $z + 3 \nu_4$  となり、 $\nu_4$  振動の高い非調和性のため “0+0 構造 765”の基準 765  $\text{cm}^{-1}$  と 1,492  $\text{cm}^{-1}$  の和のエネルギー位置（2,257  $\text{cm}^{-1}$ ）付近に現れることはないからである。実際に、 $\nu_4$  の基音に帰属される 365  $\text{cm}^{-1}$  バンドや  $\nu_1 + \nu_4$  の結合音に帰属される 1,417  $\text{cm}^{-1}$  バンドは “0+0 構造 0”には現れるものの、“0+0 構造 765”には現れていない。これは “0+0 構造 0”でのこれらの 2 つのバンドが、“0+0 構造 765”では、それぞれ  $\nu_4$  の 3 倍音（ $3 \nu_4$ ）および  $\nu_1$  と  $\nu_4$  の結合音（ $\nu_1 + 3 \nu_4$ ）となり、 $\nu_4$  振動の非調和性のため、 $\nu_4 + 2 \nu_4$  と  $\nu_1 + \nu_4 + 2 \nu_4$  で計算されるエネルギー位置とは大きくシフトするためと考えられる。したがって、X には  $\nu_4$  モードの寄与はないものと結論される。

+948  $\text{cm}^{-1}$  のスペクトルの振動構造は、(1) 非全対称  $e'$  振動モード  $\nu_4$  のプログレッションが最も強く観測される、(2)  $\nu_1$  モードのプログレッションが認められる、(3)  $\nu_1$  の倍音準位に Fermi 相互作用による分裂が認められる、という 3 つの特徴をもつ（特徴 (2) が発光スペクトルの測定に際し励起した +948  $\text{cm}^{-1}$  を励起  $B^2E'$  電子状態の  $\nu_1$  の基音に帰属した根拠の 1 つである [2]）。+948  $\text{cm}^{-1}$  のスペクトルの振動構造を解析し、基底  $X^2A_2'$  電子状態の  $\nu_1$  モードの振動数を  $\omega_1^0 = 1,053 \text{ cm}^{-1}$  と決定し、倍音領域におけ Fermi 相互作用を解析することができた。特徴 (1) の非全対称  $e'$  の  $\nu_4$  モードのプログレッションが強く観測される理由については、大きな疑問である。現在、これが  $B^2E' - X^2A_2'$  遷移の電子遷移モーメントの全対称  $a_1'$  振動  $\nu_1$  モード依存性によるものではないかと考え、量子化学計算による確認（molpro を用いた vtz 基底関数での mr-ci 計算）を進めている。現時点では最終結果は得られていないが、予備的な mc-scf 計算結果は、電子遷移モーメントの  $\nu_1$  モード依存性を示している。しかしながら、得られた依存性の大きさと非全対称  $\nu_4$  モードのプログレッションの強度が説明可能かどうかは検討中である。

1) M.E. Jacox, "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 11, 2012).

2) 福島、石渡、日本化学会 第 92 回春季年会 2A1-35 (2012).