

$^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ の SVL ケイ光スペクトル
SVL dispersed fluorescence spectra of $^{15}\text{NO}_3$ and $^{14}\text{NO}_3$

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 $^{14}\text{NO}_3$ and $^{15}\text{NO}_3$ under supersonic free jet expansions, 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】昨年度、我々は $^{14}\text{NO}_3$ $B^2E' - X^2A_2'$ 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報告した [1]。報告した SVL は、色素 DCM で到達可能な $0+0$ 、 $0+770$ 、 $0+924$ (ν_1) cm^{-1} 準位であった。今回は $0+1,440$ 、 $0+1,637$ cm^{-1} 準位からのスペクトル、および、同位体種 $^{15}\text{NO}_3$ のスペクトル ($0+0$ 、 $0+777$ 、 $0+925$ 、 $0+934$ 、 $0+1,435$ 、 $0+1,660$ cm^{-1} バンド励起) を報告する。(注: $B-X$ 遷移のケイ光励起スペクトル (吸収スペクトルに相当) の振電バンドは幅が広いと、励起したエネルギー ($0+770$ cm^{-1} 等) が B 状態の正確な振動準位エネルギーを指すものではなく、単に広いバンド内での強度が最大 (ケイ光スペクトル測定のため) の位置を指す。)

【実験】 NO_3 は Ar にシードした N_2O_5 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 10 mm で励起し、その下流、約 5 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。分解能は、通常の測定では 7 cm^{-1} 程度であるが、高い分解能を要する場合には、スキャン速度を下げ、 2 cm^{-1} 程度を達成した。

【結果】2 つの同位体種のケイ光励起スペクトルは、何れも、振電バンドの幅が広く、振電準位エネルギーも近いという類似点もあるが、全体的には大きく異なる。主な違いは (1) $^{14}\text{NO}_3$ の $0+0$ バンドには構造があるのに対し、 $^{15}\text{NO}_3$ には目立った構造がない、(2) $^{15}\text{NO}_3$ は $0+0$ バンドに比べて、他の振電バンドが弱い、および (3) 対応する振電バンドの形が異なる、という3つである。 NO_3 の B 状態の準位はその背景にある準位との相互作用が示唆されており、これらの違いは背景の状態密度の違いを反映したものと考えられる。

励起スペクトルとは異なり、各振電バンドを励起して測定したケイ光スペクトルは、同位体種間で良い一致 (もちろん、同位体シフトの範囲内で) が認められた。 $0+770$ 、 $0+924$ 、 $0+1,440$ 、 $0+1,637$ cm^{-1} 準位からのケイ光スペクトルは、それぞれ、 $2\nu_4''$ 、 ν_1'' 、 $3\nu_4''$ 、 $2\nu_2''$ バンドを強くもつ。Franck-Condon 係数を考慮すると、 B 状態の 4 準位は、それぞれ、 $2\nu_4'$ 、 ν_1' 、 $3\nu_4'$ 、 $2\nu_2'$ の特徴をもつと考えられる。ただ、なぜか ν_4' 基音への遷移は観測されていない。さらに、いくつかのスペクトルは、 $B-X$ 電子遷移で禁制の ν_2'' (a_2'' : 面外振動) への振電バンドをもつ。 X 状態での $\omega_2 \approx 2\omega_4$ の関係から、 B 状態の 4 準位は、それぞれ、 ν_2' ($2\nu_4'$)、 ν_1' 、 $\nu_2' + \nu_4'$ ($3\nu_4'$)、 $2\nu_2'$ ($\nu_2' + 2\nu_4'$ 、 $4\nu_4'$) の寄与をもち、 $B-X$ の吸収スペクトルには ν_1' プログレッションと ν_2' を含む準位が現れる、とも解釈可能である。 $B-X$ 遷移での ν_2 モードの関与は B 状態の面外振動の重要性の示唆と思われる。 A^2E'' と B^2E' および X^2A_2' の間には ν_2 による振電相互作用が可能である。

$^{15}\text{NO}_3$ の $0+0$ cm^{-1} 準位のケイ光スペクトルの振動構造は $^{14}\text{NO}_3$ と良い対応が見られる。5 つのスペクトルのバンド強度も考慮して、 4_n 、 $n=0-4$ 、と $1,4_n$ 、 $n=0-3$ 、の ν_4'' のプ

ログレッションが帰属できた。これらは $G = \omega_4 v_4 + x_{44} v_4^2 + g_{44} l_4^2$ の式で解析可能である。ただ、 $1,4_3$ には (Fermi?) 相互作用の影響が、わずかに低エネルギーへのズレがある。

$^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ のケイ光スペクトルの最大の違いは v_1'' 基音にあった。 $^{14}\text{NO}_3$ は通常の分解能では1つのバンドであったが、 $^{15}\text{NO}_3$ では $1,038$ と $1,053 \text{ cm}^{-1}$ の2つのバンドに分裂 (強度比 約 4 : 5) して観測された。ただ、 $^{14}\text{NO}_3$ の v_1'' バンドを高い分解能で測定したところ、こちらも $1,052$ と $1,055 \text{ cm}^{-1}$ に分離 (約 5 : 3) できた (ので、この違いは過去の話である)。これらのうち強い $1,053 \text{ cm}^{-1}$ バンドは、同位体シフトをほとんど示さず、 v_1'' 基音と帰属される。他方の同位体シフト 17 cm^{-1} のバンドは、(1) Stanton が予想した v_3'' の基音 [2]、あるいは (2) $v_2'' + v_4''$ の結合音に帰属される。 v_3'' の基音ならば、赤外振動遷移が観測されるはずであるが、観測されていない。 $v_2'' + v_4''$ の場合、 $B^2E' - X^2A_2'$ 振電遷移で対称許容であるが、 a_2'' の遷移モーメントを利用する必要がある。 $B^2E' - A^2E''$ 遷移が $B-X$ の約 2 割と予想されており [3]、 A と X 状態間に v_2 による振電相互作用 [4] を考慮すると、 $v_2'' + v_4''$ の結合準位への遷移として、 v_1'' 基音の 20% 程度が期待できる。

この同位体シフト 17 cm^{-1} のバンドの強度は、 $0+0$ 、 $0+924$ 、 $0+1,637 \text{ cm}^{-1}$ 準位からのケイ光スペクトルでは強いものの、 $0+770$ 、 $0+1,440 \text{ cm}^{-1}$ からではかなり弱い。この結果は、励起準位 (つまり、 B 状態) の帰属に従うと、この準位への遷移は、ゼロ振動、 v_1' および $2v_2'$ の a_1' の振電準位からの発光の場合に強度を増す、と理解できる。この理解は、この振電遷移は (1) Franck-Condon 係数の寄与が小さく、(2) 振動波動関数が D_{3h} 付近に振幅をもつ際に有利、および、(3) 電子項が支配している、ことを示唆すると解釈できる。

ケイ光スペクトルでは、赤外で最も強いバンド領域 ($1,492 \text{ cm}^{-1}$ 領域) に、 $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ で、それぞれ、 $1,500$ および $1,476 \text{ cm}^{-1}$ にピーク (同位体シフト 24 cm^{-1}) をもつバンドが観測された。これらは、赤外分光によるバンドオリジン (それぞれ、 $1,492$ および $1,473 \text{ cm}^{-1}$) より高い。 $^{14}\text{NO}_3$ では、この赤外のオリジンの位置にもバンドが観測されるが、強度は弱い。 $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ では、赤外のホットバンドの解析から a_1' の振電準位が、それぞれ $1,499$ と $1,475 \text{ cm}^{-1}$ に示唆されており [5]、 $1,500$ と $1,476 \text{ cm}^{-1}$ バンドは、この a_1' 準位への遷移と考えられる。高い振電準位 ($^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ 、それぞれ、 $0+1,637$ および $0+1,660 \text{ cm}^{-1}$ バンド) からのケイ光スペクトルには v_2'' プログレッションが認められ、これら $1,500$ と $1,476 \text{ cm}^{-1}$ バンドは、この 2_2 に一致する。赤外振動遷移では e' 遷移が強いのに対し、電子遷移では $2v_2''$ 準位への a_1' 遷移が強く観測される、と解釈できる。赤外振動遷移で 2 番目に強い $1,927 \text{ cm}^{-1}$ バンドも電子遷移では弱い。

ケイ光スペクトルに観測されたバンドのうち、(Fermi?) 相互作用の影響が小さいと予想される $1,500 \text{ cm}^{-1}$ 以下のバンドは $1,130$ ($1,106$) と $1,359$ ($1,336$) cm^{-1} バンド (カッコ外は $^{14}\text{NO}_3$ 、内は $^{15}\text{NO}_3$) を除き帰属できた。 $1,130 \text{ cm}^{-1}$ 準位は、この準位への遷移強度の依存性などの振る舞いが $X(000^03^3) A_1'$ 準位 ($1,216 \text{ cm}^{-1}$) と同期しており、この準位は A_2' 準位、もしくは、 A_1' と A_2' 準位とが何らかの相互作用により混じった準位の可能性などを検討している。 $1,359 \text{ cm}^{-1}$ 準位は、弱いながら、双方の同位体種の全てのスペクトルに現れ、振る舞いが v_1'' 基音バンドに近いと言える。この特徴から、 $1,359 \text{ cm}^{-1}$ 準位が $v_2'' + 2v_4''$ の結合準位である可能性を検討している。ただ、これら未帰属バンドは同位体シフトが 24 cm^{-1} と $1,500 \text{ cm}^{-1}$ バンドのそれに近く、何らかの関連も否定できない。

$1,500 \text{ cm}^{-1}$ 以上のバンドも個々の帰属には至っていないが、観測された全てのバンドに対して、Fermi 共鳴などにより相互作用したグループとしての帰属は可能である。

¹⁾ 福島、石渡、日本化学会 第 92 回春季年会 2A1-35 (2012)、第 12 回分子分光研究会 L32 (2012)、第 6 回分子科学討論会 2A17 (2012)、および、67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper TI06. ²⁾ J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 126 134309 (2007).

³⁾ J. F. Stanton and M. Okumura, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 4742 (2009). ⁴⁾ E. Hirota, et al., J. Chem. Phys. 95 771 (1991).

⁵⁾ K. Kawaguchi, et al., J. Mol. Spectroscop. 268 85 (2011), 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper TI04 (and TI05).