

光 - 光二重共鳴法による $^{15}\text{NO}_2$ C 状態の回転構造解析

(東工大院・理工) 大久 哲, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

【序】

NO_2 の可視吸収スペクトルは小さな多原子分子で測定された電子スペクトル中でも極めて複雑な振動回転構造を示すものとして有名である。複雑さの原因は、四つの電子状態

($\tilde{\text{X}}^2\text{A}_1, \tilde{\text{A}}^2\text{B}_2, \tilde{\text{B}}^2\text{B}_1, \tilde{\text{C}}^2\text{A}_2$)が様々な機構で相互作用していることにある。図 1 に電子状態の電子配置とポテンシャル位置の概略を示す。この中の 1 つの励起状態 $\tilde{\text{C}}^2\text{A}_2$ は基底状態 $\tilde{\text{X}}^2\text{A}_1$ から電気双極子禁制のため直接電子遷移できず、分光学的解析は困難である。本研究室では以前に $\tilde{\text{D}}^2\text{B}_2$ からの分散蛍光スペクトルの実験から、C状態では C_{2v} 対称性が破綻しており C_s 対称性であることを提

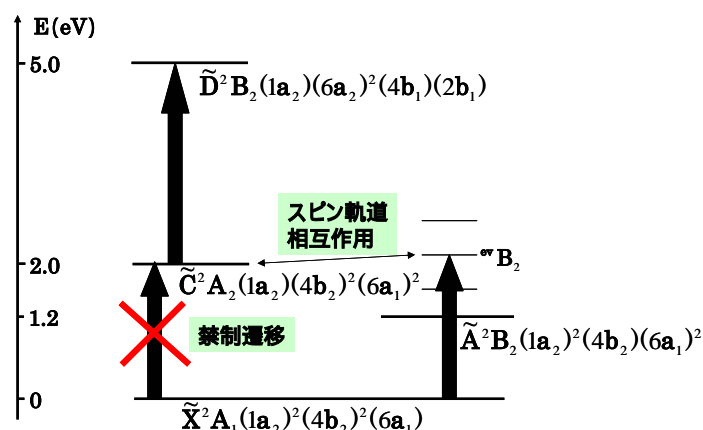


図 1. 二酸化窒素の電子状態図

唱した【1】。しかし、そのことを積極的に支持する実験・理論での証拠はその後追加されていない。 C_s 対称性であることを実験から支持する証拠を提唱するため、同位体置換分子の回転定数を実験的に求めるなどが考えられる。 $^{14}\text{NO}_2$ の回転定数は以前の研究【2】から求まっているので、 C_{2v} 対称のもとでの同位体置換分子の回転定数は計算できる。もしも分子が C_s 対称に低下していたら、計算値と実験値には差が出るのが予想される。本研究では同位体置換分子 $^{15}\text{NO}_2$ のC状態での回転定数を決定するために、光 - 光二重共鳴法を用いてC状態の回転構造解析を行った。

【実験】

石英セル中に $^{15}\text{NO}_2$ を封入し、一光子目(λ_1)としてNd:YAGレーザー($\sim 10\text{ns}$)の第二高調波 532nm光励起の色素レーザー($\sim 565\text{nm}$)を照射し、二光子目(λ_2)として第三高調波 355nm光励起の色素レーザー($\sim 446\text{nm}$)を照射した。 λ_1 を固定し、 λ_2 を掃引して段階的二段励起を行い、終状態からの紫外部の蛍光を観測することで、中間状態から終状態 $\tilde{\text{D}}^2\text{B}_2$ への電子遷移に対応するスペクトルを得た。紫外蛍光の検出には光電子増倍管(Hamamatsu R166UH)を、散乱光を除去するため紫外部バンドパスフィルター(Corning7-54)を用いた。二段階目のレーザーパルスは一段目のレーザー光より 9 nsの遅延時間を置いて分子に照射した。試料の封入圧力は中間状態での衝突緩和を避けるために 1 Torrとした。試料を液体窒素温度で固化して残った残留ガスを真空引きすることで不純物を取り除いた。

【結果と考察】

図 2(a)に ν_1 を 17733.4cm⁻¹ に固定して、 ν_2 を掃引したとき得られたスペクトルを示す。第一励起過程として、¹⁵NO₂が ν_1 光で \tilde{X}^2A_1 (0,0,0) の回転準位 10_{2,8} から中間状態の ${}^e\nu B_2$ 11_{2,9} に平行遷移する。中間状態 ${}^e\nu B_2$ 11_{2,9} はスピン軌道相互作用で \tilde{C}^2A_2 11_{2,10} と状態混合しており、第二励起過程として ν_2 光で \tilde{C}^2A_2 11_{2,10} から \tilde{D}^2B_2 (0,0,0) の 6 つの回転準位 Ka=1 と 3, N=10-12 に垂直遷移したものと解釈される。図 2(b)に垂直遷移のヘンル・ロンドン因子を用いて計算した遷移強度を示した。実験結果は計算結果に比べてQ枝の強度が弱いことがわかる。その理由として、次の2つの可能性を考えた。第一に、平行遷移の寄与である。 \tilde{C}^2A_2 の 11_{2,10} がスピン軌道相互作用もしくは軌道回転相互作用により、 $\Delta K_a = \pm 1$ の選択則で ${}^e\nu A_1$ の 11_{1,11}、11_{3,9} と混合していると考えられる。しかし、平行遷移の寄与を含めて計算したところ実験結果を完全に再現できなかった。第二に、分子の非対称性の寄与である。ヘンル・ロンドン因子は対称ゴマ分子を対象としているので、NO₂には厳密には適用されない。従って、実験結果を完全に再現するには非対称性を考慮した計算と必要になると考えられる。

発表当日は他の中間状態を経由しての遷移も含めて、詳細に議論する。

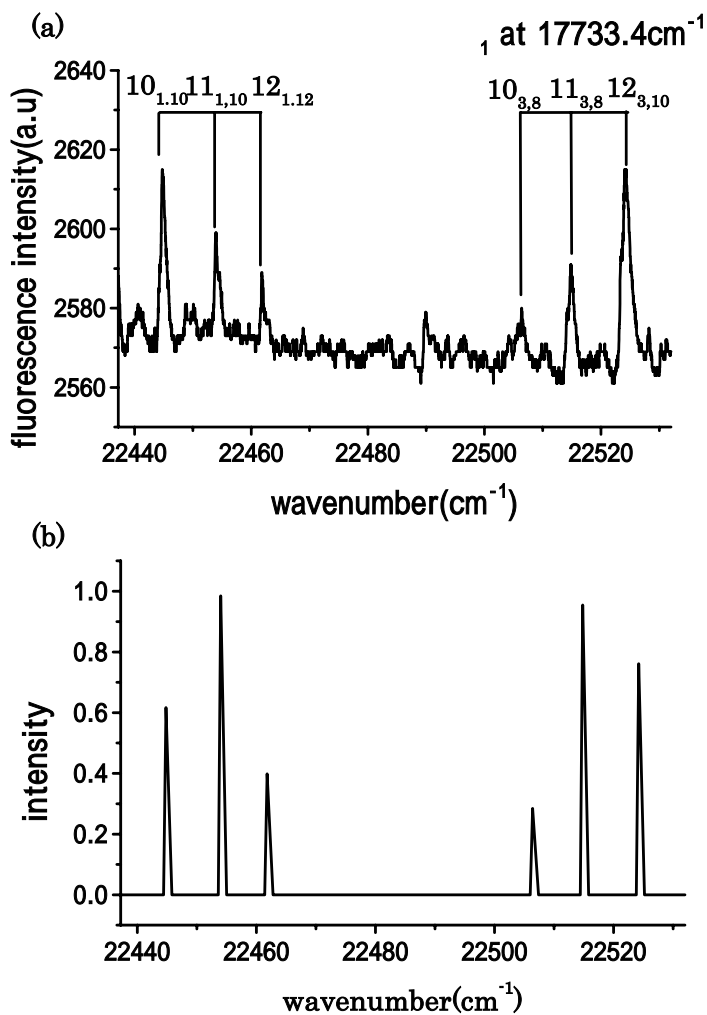


図 2. (a) ν_1 光を 17734.3cm⁻¹ に固定し、 ν_2 光をスキャンして得られたスペクトル
(b) 垂直遷移のヘンル・ロンドン因子を使って計算した線強度の分布

文献【1】 Shibuya et al, *J. Mol. Str.* 1997, 413-414, 501-509

【2】 (a) Nagai et al, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 2718-2722

(b) Aoki et al, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 8889-8894

(c) Aoki et al, *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 2228-2235