

【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をもたれてきた。赤色領域の吸収はNO<sub>3</sub> の  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  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、 $\tilde{B}^2E'$  状態の振動構造は、未だに、ほとんど解明されていない [1]。一方、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態は、赤外高分解能分光からその振動構造の解析が進められ、分子構造が D<sub>3h</sub> 対称性の平面構造であるなど、かなりの情報が得られている [1] が、未解決の問題も多い。本研究ではNO<sub>3</sub>  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  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  $\tilde{X}^2A_2'$  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、測定し難くなる)。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、 $\tilde{B}^2E'$  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]。さらに、0+0 と +770 cm<sup>-1</sup> バンド励起で得られた SVL ケイ光スペクトルの振動構造を比較して、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態の 1,492 cm<sup>-1</sup> 準位には  $\nu_4$  の寄与が無いことを示した [3]。今回は、+948 cm<sup>-1</sup> バンドのスペクトルの振動構造の情報も加え、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態の  $\nu_1$  (全対称 a<sub>1</sub> 振動モード) と  $\nu_4$  (非全対称 e' 振動モード) プログレッションなどの解析結果について報告する。

+940 cm<sup>-1</sup> のスペクトルの振動構造には  $\nu_1$  と  $\nu_4$  モードに顕著な特徴が観測された。 $\nu_1$  モードの特徴は、(1) ほぼ 1,053 cm<sup>-1</sup> の間隔をもつ  $\nu_1$  プログレッションが現れる、(2) この  $\nu_1$  プログレッションの n<sub>1</sub> = 3 の準位 ( $\nu_1$  の3倍音、3  $\nu_1$ ) は 3,160 cm<sup>-1</sup> に現れ、 $\nu_1$  モードの高い調和性を示している、これに対して (3) n<sub>1</sub> = 2 の準位 ( $\nu_1$  の2倍音、2  $\nu_1$ ) は 2,119 と 2,158 cm<sup>-1</sup> バンドに分裂している、という3つである (この特徴 (1) が発光スペクトルの測定に際し励起した +948 cm<sup>-1</sup> 準位を励起  $\tilde{B}^2E'$  電子状態の  $\nu_1$  の基音に帰属した根拠の1つである [2])。2  $\nu_1$  の2つの分裂した準位は、どちらも 2 × 1,053 = 2,106 cm<sup>-1</sup> より高いので、これら2つの準位に対し、2,106 cm<sup>-1</sup> の 2  $\nu_1$  振動準位

と、この上下に近接する 2 つの  $a_1'$  振動準位との Fermi 相互作用を考慮したモデルを仮定し、測定結果を解析した。その結果、1,950 と 2,111  $\text{cm}^{-1}$  の 2 つの準位 (それぞれ  $\alpha$  と  $\beta$  準位と呼ぶ) を仮定し、 $2\nu_1$  と  $\beta$  準位 (準位間 5  $\text{cm}^{-1}$ ) との相互作用を 10  $\text{cm}^{-1}$ 、これら 2 準位と  $\alpha$  準位 (準位間  $\sim 100 \text{cm}^{-1}$ ) との相互作用をどちらも 80  $\text{cm}^{-1}$  としたモデルで、観測結果を 1.6  $\text{cm}^{-1}$  の精度で再現できた (解析 I)。観測スペクトルには 1,925  $\text{cm}^{-1}$  に比較的強いバンドも観測されており、上記 1,950 バンドをこれとしたモデル、つまり、相互作用を受けた準位が、1,925、2,119、2,158  $\text{cm}^{-1}$  の 3 つの準位としたモデルを考えると、1,985、2,106、2,111  $\text{cm}^{-1}$  の準位 (それぞれ、 $\alpha$ 、 $2\nu_1$ 、 $\beta$  準位) の相互作用を 10 ( $\alpha$  と  $2\nu_1$  準位間)、74 ( $2\nu_1$  と  $\beta$  準位間)、69  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$  と  $\beta$  準位間) とし、観測結果を 0.08  $\text{cm}^{-1}$  の精度で再現できた (解析 II)。 $\alpha$  準位は  $5\nu_4$ 、 ~~$2\nu_2 + \nu_4$~~ 、 $\nu_3 + \nu_4$ 、 $\nu_1 + 2\nu_4$  の  $a_1'$  準位の可能性、 $\beta$  準位は  $6\nu_4$ 、 $2\nu_2 + 2\nu_4$ 、 $\nu_3 + 2\nu_4$ 、 $\nu_1 + 3\nu_4$  の  $a_1'$  準位の可能性がある。赤外分光では 1,927 と 2,155  $\text{cm}^{-1}$  に  $e'$  準位 (垂直バンド) が観測されており、それぞれ、 $\nu_3 + \nu_4$  と  $\nu_1 + 3\nu_4$  と帰属されている。

さらに、この  $\nu_1$  プログレッションの観測強度は、1次元調和振動子モデル ( $\omega_1' = 948$ 、 $\omega_1'' = 1,053 \text{cm}^{-1}$ ) での Franck-Condon factor の計算により、ほぼ再現できた。これは +948  $\text{cm}^{-1}$  準位を  $\tilde{B}^2E'$  状態の  $\nu_1$  の基音とした先の帰属 [2] を支持している。

+948  $\text{cm}^{-1}$  のスペクトルの振動構造の最大の特徴は (4)  $\nu_4$  非対称振動モードのプログレッションが最も強く観測される、という点である。全対称振動準位を励起して、非全対称振動モードのプログレッションが現れるというのは、かなり奇妙な観測結果である。電子スペクトルに非全対称振電バンドが観測される現象は、一般に、別の非全対称電子状態との非全対称振動モードによる振電相互作用による、と理解されており、当初、この道筋で解釈を試みた。今回の状況では、 $\nu_4$  振電バンドの出現には  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  遷移の電子遷移モーメントの全対称  $a_1'$  振動  $\nu_1$  モード依存性が必要となる。このため、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) を行った。しかし、その結果、電子遷移モーメントの  $\nu_1$  モード依存性は確認できたが、その依存性は  $\nu_4$  のプログレッションの出現を理解できるほど大きくない。特に  $\nu_4$  の基音バンドばかりでなく、 $\nu_4$  がプログレッションとして現れる点が理解困難であった (振電準位の対称性の観点からも)。

$\tilde{X}^2A_2'$  と  $\tilde{A}^2E''$  および  $\tilde{B}^2E'$  状態間には非全対称の  $a_2''$  や  $e'$  振動による振電相互作用が可能である。実際  $\tilde{A}^2E'' - \tilde{X}^2A_2'$  や  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  の電子スペクトルには  $\nu_4$  の関与した多くの振電バンドが観測されており [3, 4]、 $\nu_4$  モードによる振電相互作用の存在は間違いないと考えられる。さらに  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の  $\nu_4$  ポテンシャルは、正の非調和定数を持ち、かなりフラットである、とされている。このため、 $\nu_4$  プログレッションの出現は、これらの電子状態間の振電相互作用 (静的 Jahn-Teller 相互作用) により  $\tilde{B}^2E'$  状態のポテンシャルが  $\nu_4$  モード方向に大きく歪んでおり (換言すれば、 $\nu_4$  ポテンシャルの  $\nu_1$  依存性が大きく)、 $\tilde{B}^2E'$  状態の  $\nu_1$  全対称振動励起によっても  $\nu_4$  非対称振動モードの Franck-Condon factor が増加するためとの解釈が最も妥当と考えている。

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).

3) 福島、石渡、第 12 回分子分光研究会 L35 (2012).

4) T.J. Codd et. al., 67<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, papers TI01, TI02, and TI03 (2012).