

Dispersed Fluorescence Spectra of $^{14}\text{NO}_3$ and $^{15}\text{NO}_3$ (Hiroshima City Univ.) Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

【序】 NO_3 は基本的な窒素酸化物 (NO_x) 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_3 の $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 電子遷移と帰属され、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_{3h} 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 $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ の $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移の分散ケイ光スペクトルを測定し、2 つの同位体種の振動構造の比較を基に \tilde{X}^2A_2' 状態の振電構造を検討した。

【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 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、R-640、R-B の領域で LIF 励起スペクトルを測定した (R-B 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 は、観測感度以下となる)。2 つの同位体種のスペクトルは大きく異なり、これは \tilde{B}^2E' 状態での無放射過程の存在 (俗に言う Douglas effect) と背景の状態密度を反映してるものと考えている。本研究では 0+0、0+26、0+770、0+850、0+948、0+1440、0+1637 および 0+0、0+777、0+925、0+934、0+1435、0+1660 cm^{-1} の振電バンド (0+0 cm^{-1} バンドは $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれで 15,103、15,097 cm^{-1}) を励起して、SVL 分散ケイ光スペクトルを測定した。

0+0 cm^{-1} バンドスペクトル 励起スペクトルとは異なり、2 つの同位体種のケイ光スペクトルの振動構造は、比較的似ている (もちろん、同位体シフトの範囲内で)。最も大きな違いは ν_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 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 ν_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 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)。これらのうち強いバンド ($^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれで 1,052、1,053 cm^{-1}) は、同位体シフトをほとんど示さず、 ν_1'' 基音と帰属される。しかしながら、同位体シフトが $\omega_1(^{14}\text{NO}_3) < \omega_1(^{15}\text{NO}_3)$ であり、通常とは逆という異常がある。他方の同位体シフト 17 cm^{-1} のバンドは、(1) Stanton が予想した ν_3'' の基音 [2]、(2) $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合音、あるいは (3) $3 \nu_4''$ の 3 倍音の a_1' 準位、の 3 つの可能性がある。 ν_3'' の基音ならば、(a) 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、(b) Stanton により帰属される $\nu_3'' + n \nu_4''$ のプログレッションの $n > 1$ の強度が極端に弱い、という 2 つのナゾがある。 $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合音の場合、この結合音は $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 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。 $\tilde{B}^2E' - \tilde{A}^2E'$ 遷移の強度が $\tilde{B} - \tilde{X}$ の約 2 割と予想されており [3]、 \tilde{A} と \tilde{X} 状態間に $\nu_2(e'')$ モードによる振電相互作用 [4] を考慮すると、 $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合準位への遷移として、 ν_1'' 基音の 20 % 程度の強度が期待できる。しかしながら、観測強度は ν_1'' 基音の 50 % 以上もあ

り、 $\nu_2'' + \nu_4''$ の結合音の場合、振電相互作用に由来する強度が、対称許容の 50 % 以上を示すという極めて特異な例となってしまう。 $3 \nu_4''$ の倍音の a_1' 準位場合、既に赤外分光で観測されている $3 \nu_4''$ の 3 倍音の e' 準位 [5] と 120 cm^{-1} も隔たることになるが、観測された ν_1'' 準位の異常な同位体シフトを次のように解釈できる。まず、純粋な ν_1'' 準位を $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれに対し $1,053$ 、 $1,052 \text{ cm}^{-1}$ と、通常と同位体シフトとする。次に $3 \nu_4''$ の 3 倍音の a_1' 準位を $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ それぞれ $1,054$ 、 $1,040 \text{ cm}^{-1}$ とする。この間隔 14 cm^{-1} は、観測された $3 \nu_4''$ の e' 準位の同位体シフトを想定している。 ν_1'' と $3 \nu_4''$ (a_1') には Fermi 共鳴が可能であるが、 $^{14}\text{NO}_3$ では $E(\nu_1'') < E(3 \nu_4''; a_1')$ であるのに対し、 $^{15}\text{NO}_3$ では $E(3 \nu_4''; a_1') < E(\nu_1'')$ なので、 $^{14}\text{NO}_3$ では ν_1'' は低エネルギーにシフト ($1,053 \rightarrow 1,052$) するのに対し、 $^{15}\text{NO}_3$ では高エネルギーにシフト ($1,052 \rightarrow 1,053$) する。このため ν_1'' 準位が通常とは逆の同位体シフトを示すことが理解できる。さらに、 $3 \nu_4''$ の a_1' は $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ で、それぞれ、高、および、低エネルギー側にシフトするので、 $3 \nu_4''$ の e' の 14 cm^{-1} より大きな同位体シフト (17 cm^{-1}) を示すと解釈できる。 $3 \nu_4''$ の a_1' 振電バンドの強度も、この Fermi 共鳴による状態の混合によると理解できる (共鳴によるシフトが 2 cm^{-1} 程度と比較的小さいと思われるが、これは程度問題であろう)。さらに、 $2 \nu_4''$ 倍音領域には e' と a_1' の 2 つの振電バンドが観測されるのに対し、 $3 \nu_4''$ 倍音領域には e' の 1 つしか観測されない、という実験結果も、 a_1' が離れて存在することを支持する、と考えられる。しかし、 $3 \nu_4''$ の 3 倍音の e' と a_1' 準位とが 120 cm^{-1} も隔たるとするのは、これまでに例が無い。 \tilde{X}^2A_2' 状態の $\nu_4(e')$ モードは、既に、 $n \nu_4''$ ($n = 1 \sim 3$) が赤外分光により観測されており、比較的大きな正の非調和定数が報告されている [5-7]。この大きな非調和性は、 \tilde{X}^2A_2' と \tilde{B}^2E' 状態との ν_4 モードを通じた振電相互作用によると考えられている [4]。直線分子の Π 状態に対しては、 $(q_+Q_- + q_-Q_+)$ 項 (俗に言う Herzberg-Teller あるいは dipolar 項) の振電相互作用による調和振動数への補正項と $K \cdot A$ に比例する g_K 項への寄与が知られている [8]。これに対し、対応する Σ 状態では、明確な議論ないが、その影響は通常分子定数に隠ぺいされていると見られる。一方、対称コマ分子では A_2' 電子状態に関し、この項による調和振動数の補正項が指摘されており [4]、現在、 g_K 項への寄与の観点からも、この項の A_2' 状態の縮重振動の 3 倍音 $l = 3, a_1'$ および a_2' 振電準位への影響の検討を進めている。さらに、非調和項の影響は直線分子の Renner-Teller 効果についてのみ検討されているに過ぎず、現在、この対称コマ分子への影響も検討している。

追記： C_3 回転対称性をもつ対称コマ分子の縮重振動の 3 倍音 $l = 1, e'$ 振電準位と $l = 3, a_1'$ および a_2' 準位は、直線分子の変角振動の 3 倍音の、それぞれ、 $l = 1, \Pi$ 準位と $l = 3, \Phi$ 準位に対応し、 Φ 準位は対称コマ分子では C_3 対称性による $(Q_+^3 + Q_-^3)$ 項 (正確には、 $(Q_+^{3n} + Q_-^{3n})$, $n = 1, 2, 3 \dots$ 項) により分裂するが、この分裂は調和振動の基では小さい [9]。後者 (3 倍音 $l = 3, a_1'$ および a_2' 準位) は 0 でない振動角運動量 ($l = 3$) をもつものの、全角運動量は 0 (a_1', a_2') であり、直線分子の Π 電子状態の $\Sigma^{(+)}, \Sigma^{(-)}$ 振電準位に対応する、と見ることができる。

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) 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, K. Kawaguchi, T. Ishiwata, and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **95**, 771 (1991).

5) T. Ishiwata, *et al.*, The 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, paper H24.

6) R. R. Freidl and S. P. Sander, *J. Phys. Chem.* **91**, 2721 (1987).

7) T. Fujimori, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **283**, 10 (2013).

8) J. M. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **68**, 412 (1977).

9) T. Oka, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410 (1967).