

NO₃ \tilde{X}^2A_2' 状態の振動構造

広島市大情報

○ 福島 勝, 石渡 孝

Vibrational Structure of the NO₃ \tilde{X}^2A_2' State

○ Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

Department of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

【Abstract】 We have generated NO₃ in supersonic free jet expansions, and observed the laser induced fluorescence (LIF) and two-color resonant four-wave mixing (2C-R4WM) signals of the $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ electronic transition. We have measured dispersed fluorescence (DF) spectra from the single vibronic levels. Vibrational structure of the DF spectrum from the vibration-less level is categorized into three parts. Region II: The structure in the region below 1850 cm⁻¹, except the ν_1 and ν_3 fundamental regions, ~ 1050 and 1500 cm⁻¹, respectively, is easily understandable as the ν_4 progressions, 4^0_n and 1^0_{14n} , and the ν_1 progression, 1^0_n . Region III: The structure above 1850 cm⁻¹ is too complicate to interpret the structure. Region I: The ν_1 and ν_3 regions are active for discussion, and we have tried to measure the rotationally resolved 2C-R4WM spectra. Our 2C-R4WM signals were restricted those through $J' = 0.5$ of the $\tilde{B}^2E_{3/2}$ state, the reason of which has not been solved yet. The 2C-R4WM spectrum of the 1500 cm⁻¹ region remarkably shows the $N = 1$ level of the $2\nu_2$ (a_1') vibrational level, and the 4WM transition energy observed agrees with the rotational structure derived from IR hot-band analysis. The 2C-R4WM spectrum of the ν_1 region shows a rotational transition for the ν_1 fundamental, and the $N = 1$ level has been identified for the first time. Two transitions separated by 0.27 cm⁻¹ are observed for an a_1' band near the ν_1 fundamental. Although the 0.27 cm⁻¹ separation is much larger than the spin splitting of the $N = 1$ levels at the vibration-less, ν_1 , and $2\nu_2$ levels, ~ 0.025 cm⁻¹, the two transitions correspond to two spin levels, $J = 0.5$ and $= 1.5$, at the present. The a_1' level is assigned to $3\nu_4$, and it is thought that the unexpectedly large splitting is induced by similar mechanism with the Ω - or ρ -type doubling observed at $^2\Sigma^{(+)}$ and $^2\Sigma^{(-)}$ vibronic levels in a $^2\Pi$ electronic state.

【序】 NO₃ は窒素酸化物の 1 つとして大気中にも存在し、簡単な D_{3h} 対称コマ遊離基の典型例であるが、未解決な問題も多い。現時点で、その最大の問題の 1 つは ν_3 基音準位 (ν_3 : 非対称 (e') 伸縮モード) の位置である。従来、 $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移の発光スペクトルの振動構造から、 ν_3 基音は 1480 cm⁻¹ 領域に存在する [1] とされ、その後の赤外 (IR) 吸収分光の結果から、バンドオリジンが 1492 cm⁻¹ と決定された [2]。その後、量子化学計算から 1492 cm⁻¹ の ν_3 基準振動数は高過ぎ、1050 cm⁻¹ 程度であることと、1492 cm⁻¹ バンドは $\nu_3 + \nu_4$ 結合音であるという説が提案された [3]。これに従い、1050 cm⁻¹ 領域での e' バンド検出が試みられたが、検出には至っていない [4]。我々はこの問題の電子遷移の立場からの解明を目指し、研究を進めている [5]。本研究では、比較的高い分解能の DF および 2C-R4WM スペクトル (それぞれ、分解能 1 および 0.04 cm⁻¹ 程度) の結果を基に \tilde{X}^2A_2' 状態の振動構造を検討した。

【実験】 実験手法などは、既報を参照のこと [6]。

【結果・考察】 NO₃ の DF スペクトルを超音速自由噴流中で測定したことにより、 0^0_0 バンドから 3000 cm⁻¹ 程度の領域に関し、従来より分解能の高いスペクトル (分解能 6 cm⁻¹ 程度) が得られた。このスペクトルでは、IR で観測された 1492 cm⁻¹ バ

ンド (e') は、最も強い ν_1 基音の次に強いバンドとして、 1499 cm^{-1} に観測された。この観測の直後、ホットバンドの IR 分光により、 1492 cm^{-1} バンドの近傍の 1499 cm^{-1} に a_1' バンドが確認され [7]、従来の DF スペクトルの ν_3 バンドの帰属は $2\nu_2$ (a_1') に改められた。この領域をより高い分解能 (1 cm^{-1} 程度) で測定を行ったところ、これら 2 つを分離できたが、 1499 cm^{-1} の a_1' バンドは強く観測されたのに対し、 1492 cm^{-1} の e' はかなり弱かった。さらに、この領域に 2C-R4WM を適用したところ、 a_1' バンドに対応する回転遷移のみが観測された。(NO_3 $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移の超高分解能分光では、 $J=0.5$ と $=1.5$ への回転遷移が確実に帰属されている [8] が、2C-R4WM では $\Omega'=1/2$ の $J=0.5$ を中間状態とした場合のみ信号を与えた。) この測定より、 1499 cm^{-1} の a_1' 準位の $N=1$ の項値が得られ、これは IR のホットバンドの解析結果と一致し、この事実から 2C-R4WM の有効性が確認された。 ν_1 基音 (1051 cm^{-1}) 領域に対しても、比較的分解能の高い DF および 2C-R4WM の測定を試みた。DF スペクトル測定の結果、 ν_1 基音の近傍に新たな準位が観測された [5]。DF スペクトルの ν_1 基音バンドに対応して、2C-R4WM の回転遷移も観測された。この 2C-R4WM 測定は、上記の 1499 cm^{-1} バンドと同じスキームを採っており、同様の解析から NO_3 の ν_1 基音準位の $N=1$ 準位の項値が初めて求まった。なお、 NO_3 の \tilde{X}^2A_2' 状態の $N=1$ 準位は 0.025 cm^{-1} 程度のスピン分裂を示すが、今回の分解能では、この分裂は分離されない。 ν_1 基音に近接した新たな準位に対しても 2C-R4WM 測定を試み、信号が観測された。上記 2 つの a_1' バンドの信号に比較して、この信号は明らかな違いがある。最大の特徴は、この信号が 0.27 cm^{-1} ほど離れた 2 つのバンドから成ることである。今回の 2C-R4WM スキームでは、 $\tilde{B}^2E_{1/2}$ 状態の $J=0.5$ を中間状態としてるため、終状態は $J=0.5$ (F_2) と $=1.5$ (F_1) となる。この 2C-R4WM 信号が 2 つに分裂して観測された理由として、現時点では、上記 2 つの a_1' 準位では F_1-F_2 のスピン分裂が分解能以下だったのに対して、この準位では分裂が大きいと考えられている。2 つのバンドの強度比は $J=0.5$ の方 (inverted なため、高エネルギー側のバンド) が強く、 $\Delta\Sigma$ の選択則にも合致してる。仮に、この新たな準位が e' の場合、終状態の回転準位は $N=2$ となり、今回のスキームでは 2 つのスピン準位のうち $J=1.5$ のみ遷移可能となり、2 つのバンドは観測されない。したがって、分裂の解釈が正しい場合、この振動準位は a_1' と結論される。上記以外の違いに、この準位は、 $\tilde{B}^2E_{1/2}$ 状態 $J=0.5$ への励起エネルギーを分解能幅内でわずかに変化させると、バンド強度が変化する、という特徴ももつ。本実験では、励起の際、スピン分裂を分離できず $N=1$ の $J=0.5$ と $=1.5$ の 2 つの成分を同時に遷移させているが、現解釈では、終状態における 2 準位を分離して観測してることになる。したがって、励起される 2 つのスピン成分の違いによる干渉効果により、2C-R4WM 信号強度の変化が期待される。このように、この 0.27 cm^{-1} をスピン分裂とする解釈は、実験結果を、一応、理解可能であるが、そのように結論するには議論を要する。この新たな準位は ν_4 の 3 倍音 $3\nu_4$ (a_1') と考えており、 a_1' であるのに $l = \pm 3$ の成分をもつ。この状況は $^2\Pi$ 直線分子 ($|A|=1$) の変角振動準位 ($|l|=1$) の $^2\Sigma^{(+)}$ 、 $^2\Sigma^{(-)}$ 振電準位と類似している (これらは Σ 準位でありながら、 $\Lambda \neq 0$ および $l \neq 0$ であり、スピン分裂が大きく、 Ω 型もしくは ρ 型分裂として観測され、この現象は、理論的にも理解されている [9])。 NO_3 の ν_4 などの非縮退振動準位では l により Λ が誘起されることが報告されており [10]、さらに、我々は $3\nu_4$ の a_1' と a_2' への分裂が振電相互作用によると考えており、これらに基づいて、現時点では、 $3\nu_4$ (a_1') の大きな分裂をスピン分裂と考え、 $^2\Sigma^{(+)}$ 、 $^2\Sigma^{(-)}$ 準位と同様な現象と解釈している。

【参考文献】

- [1] T. Ishiwata *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1349 (1983). [2] T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985).
 [3] J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007). [4] K. Kawaguchi, private communication.
 [5] M. Fukushima and T. Ishiwata, 68th ISMS, paper WJ03. [6] 福島勝、石渡孝、第9回分子科学討論会、2A03.
 [7] K. Kawaguchi *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 85 (2011). [8] K. Tada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).
 [9] J. Hougen, *J. Chem. Phys.* **36**, 519 (1962). [10] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 99 (2015).