

## NO<sub>3</sub> $\tilde{X}^2A_2'$ 状態の非対称変角 $\nu_4$ 振動モード

広島市大・情報

○ 福島 勝, 石渡 孝

### The asymmetric bending mode, $\nu_4$ , of the NO<sub>3</sub> $\tilde{X}^2A_2'$ State

○ Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

Department of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

**【Abstract】** We have generated NO<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup>, except the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  fundamental regions,  $\sim 1050$  and  $1500$  cm<sup>-1</sup>, respectively, is easily understandable as the  $\nu_4$  progressions,  $4_n^0$  and  $1_n^0 4_n^0$ , and the  $\nu_1$  progression,  $1_n^0$ . Region III: The structure above 1850 cm<sup>-1</sup> is too complicate to interpret the structure. Region I: The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  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<sup>-1</sup> 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  $\nu_1$  region shows a rotational transition for the  $\nu_1$  fundamental, and the  $N = 1$  level has been identified for the first time. Two transitions separated by 0.27 cm<sup>-1</sup> are observed for an  $a_1'$  band near the  $\nu_1$  fundamental. Although the 0.27 cm<sup>-1</sup> separation is much larger than the spin splitting of the  $N = 1$  levels at the vibration-less,  $\nu_1$ , and  $2\nu_2$  levels,  $\sim 0.025$  cm<sup>-1</sup>, 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 strong vibronic coupling in the  $\tilde{X}^2A_2'$  state; electronic and vibrational wave-functions in the state behave as vibronic wave-function  $|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle \neq |\Delta\rangle|\Sigma\rangle|\nu_4, l\rangle$ , where  $P = \Lambda + \Sigma + l$  and  $K = \Lambda + l$ .

**【序】** 対称コマ分子は、ほとんどの多原子分子が属する非対称コマ分子に対して、分子科学的に、その基本となる分子である。このため、その詳細は、既に、解明されているように思われている。しかしながら、閉殻対称コマ分子であっても、振動の多重音準位など、未だに解明されていない領域がある[1]。その理由の1つは対称コマ分子の回転軸対称性である。例えば、 $C_{3v}$  や  $D_{3h}$  など  $C_3$  回転軸を有する場合、縮重振動モードの3倍音準位の振動角運動量  $l = \pm 3$  準位は  $l = 0$  と等価なため、 $|l = +3\rangle \pm |l = -3\rangle$  の2つの準位 ( $a_1$  と  $a_2$ ) に必然的に分裂する[2]。電子状態が  $E$  対称性の場合、電子軌道角運動量( $\Lambda$ )と振動角運動量( $l$ )との相互作用により振動構造は、さらに複雑になる。NO<sub>3</sub> は窒素酸化物の1つとして大気中にも存在し、簡単な  $D_{3h}$  対称コマ分子の典型である。電子基底状態は非縮重 ( $\tilde{X}^2A_2'$ ) であるが、遊離基のため電子スピン( $\Sigma$ )と  $l$  との相互作用を検討する必要がある。我々は、比較的高い分解能の LIF 分散ケイ光 (DF) スペクトル および 2 色共鳴 4 光波混合 (2C-R4WM) スペクトル (それぞれ、分解能 1 および 0.04 cm<sup>-1</sup> 程度) の結果を基に  $\tilde{X}^2A_2'$  状態の振動構造を検討してきた。昨年、NO<sub>3</sub>  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  遷移の DF スペクトルに観測された

$\tilde{X}^2A_2'$  状態の (1)  $\nu_1$  基音、(2) この極近傍のバンド、(3) 最も強い  $\nu_1$  基音の次に強いバンドとして観測された  $1499\text{ cm}^{-1}$  バンド、の3つの  $a_1$  準位の回転構造を報告し、 $\nu_1$  基音近傍  $a_1$  準位には、他の2準位 ( $\nu_1$  基音と  $1499\text{ cm}^{-1}$  準位) には見られない大きな分裂 ( $0.27\text{ cm}^{-1}$ ) が存在することを報告し、その理由について議論した。今回、この分裂に関し、新たな観点から、より詳細な議論を行ったので報告する。

【実験】 実験手法などは、既報を参照のこと [3]。

【結果・考察】 今注目する3つの  $a_1'$  準位のうち、 $\nu_1$  基音と  $1499\text{ cm}^{-1}$  準位の  $N=1$ 、 $K=0$  回転準位は、我々の装置分解能 ( $0.04\text{ cm}^{-1}$ ) では、1つの回転線として観測され、そのスピン分裂 ( $0.024\text{ cm}^{-1}$  [4]) は観測されなかった。これに対して、 $\nu_1$  基音の近傍準位では  $0.27\text{ cm}^{-1}$  の分裂が観測された。この回転構造は、2C-R4WM 分光法により観測した結果だが、今回の 2C-R4WM スキームでは、 $\tilde{B}^2E_{1/2}$  状態の  $J=0.5$  が中間状態のため、選択則により、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、(1)と(3)の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、(2)の準位では分裂が大きいためと考えている。分裂線の2つの強度比は  $J=0.5$  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ることはない。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  $0.27\text{ cm}^{-1}$  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  $\nu_4$  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。昨年度は、この状況を  $^2\Pi$  直線分子 ( $|A|=1$ ) の変角振動準位 ( $|l|=1$ ) の  $^2\Sigma^{(+)}$ 、 $^2\Sigma^{(-)}$  振電準位への類似 (つまり、Born-Oppenheimer 近似の破れ) として解釈した。この解釈は  $^2\Pi$  直線分子の理論的考察 [5] からも理解可能であるが、観測された分裂幅が定量的に大き過ぎる可能性もある。今回、電子スピンと振動波動関数も分離できない状況、つまり  $|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle \neq |\Delta\rangle |\Sigma\rangle |\nu_4, l\rangle$  からも解釈できることを示したい。上記のように、 $\nu_4$  の3倍音準位は  $a_1$  と  $a_2$  に必然的に分裂する ( $|l=+3\rangle \pm |l=-3\rangle$ )、ここで  $+/-$  が、それぞれ、 $a_1$  と  $a_2$  に対応)。ここで、電子スピンを含めて考察すると、基底関数  $|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle$  に関し、 $P = \Lambda + \Sigma + l = 7/2$  と  $5/2$  の各々に対して、 $|+\frac{7}{2}, +3; 0; +\frac{1}{2}; 3, +3\rangle \pm |-\frac{7}{2}, -3; 0; -\frac{1}{2}; 3, -3\rangle$  と  $|+\frac{5}{2}, +3; 0; -\frac{1}{2}; 3, +3\rangle \pm |-\frac{5}{2}, -3; 0; +\frac{1}{2}; 3, -3\rangle$  となる。各々の  $a_1-a_2$  分裂幅は  $P$  の大きさに依存するため、各々の  $a_1'$  準位間 ( $a_2'$  準位でも) に  $0.27\text{ cm}^{-1}$  の分裂が生じることは十分に考えられる。上記で実験結果に対する解釈と、それに対する2つの説明を示したが、何れにしても  $\text{NO}_3$  の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態における強い振電相互作用に起因することは同じである [6]。(追記：電子スピン  $|\Sigma\rangle$  も結合する ( $|P, K; \Lambda; \Sigma; \nu_4, l\rangle \neq |K; \Lambda; \nu_4, l\rangle |\Sigma\rangle$ )。右辺の場合、分裂幅は、他の  $a_1$  準位と同じになってしまう (Hund's case (b) と類似)。

#### 【参考文献】

- |  |   |
|--|---|
| [1] J. M. Brown, <i>Mol. Phys.</i> <b>20</b> , 817 (1971).   | [2] G. Herzberg, <i>MM II</i> .   |
| [3] 福島勝、石渡孝、第9回分子科学討論会、2A03.                                 | [4] K. Tada <i>et al.</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> <b>141</b> , 184307 (2014). |
| [5] J. Hougen, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>36</b> , 519 (1962). | [6] E. Hirota, <i>J. Mol. Spectrosc.</i> <b>310</b> , <b>99</b> (2015).       |