

NO₃ \tilde{X}^2A_2' 状態の振動構造
Vibrational structure of the \tilde{X}^2A_2' state of NO₃

福島 勝

広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima

Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

We have generated NO₃ in supersonic free jet expansions and observed laser induced fluorescence (LIF) of the $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ electronic transition. We have measured dispersed fluorescence (DF) spectra from the single vibronic levels (SVL's) of the \tilde{B}^2E' state of ¹⁴NO₃ and ¹⁵NO₃, and found a new vibronic band around the ν_1 fundamental [1]. This new band has two characteristics; (1) inverse isotope shift, and (2) unexpectedly strong intensity, i.e. comparable with that of the ν_1 fundamental. We concluded on the basis of the isotope effect that the terminated (lower) vibrational level of the new vibronic band should have vibrationally a_1' symmetry, and assigned to the third over-tone of the ν_4 asymmetric (e') mode, $3\nu_4(a_1')$. We also assigned a weaker band at about 120 cm⁻¹ above the new band to one terminated to $3\nu_4(a_2')$. The $3\nu_4(a_1')$ and (a_2') levels are ones with $l = \pm 3$. Hirota proposed new vibronic coupling mechanism which suggests that degenerate vibrational modes can induce electronic orbital angular momentum even in non-degenerate electronic states [2]. We interpret this as a sort of break-down of the Born-Oppenheimer approximation, and think that $\pm l$ induces $\mp \bar{\Lambda}$, where $\bar{\Lambda}$ is quantum number for the pseudo-electronic orbital angular momentum; for the present system, one of the components of the third over-tone level, $|\Lambda = 0; \nu_4 = 3, l = +3\rangle$, can have contributions of $|\bar{\Lambda} = -1; \nu_4 = 3, l = +2\rangle$ and $|-2; 3, +1\rangle$. Under this interpretation, it is expected that there is sixth-order vibronic coupling, $(q_+^3 Q_-^3 + q_-^3 Q_+^3)$, between $|0; 3, +3\rangle$ and $|0; 3, -3\rangle$, because $|0; 3, -3\rangle$ has contributions of $|+1; 3, -2\rangle$ and $|+2; 3, -1\rangle$. The third-order coupling is weaker than the Renner-Teller term (the fourth-order term, $(q_+^2 Q_-^2 + q_-^2 Q_+^2)$), but stronger than the eighth-order term, $(q_+^4 Q_-^4 + q_-^4 Q_+^4)$. It is well known in linear molecules that the former shows huge separation, comparable with vibrational frequency, among the vibronic levels of Π electronic states, and the latter shows considerable splitting, ~ 10 cm⁻¹, at Δ electronic states. Consequently, the ~ 100 cm⁻¹ splitting at $\nu_4 = 3$ is attributed to the sixth-order interaction. The relatively strong intensity for the band to $3\nu_4(a_1')$ can be interpreted as a part of the huge 0-0 band intensity, because the $3\nu_4(a_1')$ level, $|0; 3, \pm 3\rangle$, can connect with the vibrationless level, $|0; 0, 0\rangle$. $3\nu_4(a_1')$ has two-fold intensity because of the vibrational wavefunction, $|0; 3, +3\rangle + |0; 3, -3\rangle$, while negligible intensity is expected for $3\nu_4(a_2')$ with $|0; 3, +3\rangle - |0; 3, -3\rangle$ due to the cancellation. To confirm this interpretation, experiments on rotationally resolved spectra are underway.

我々は NO_3 $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移の単一振電準位からの分散ケイ光スペクトルの解析を通して、基底 \tilde{X}^2A_2' 電子状態の振動構造の解明を進めている。我々は、一昨年、全対称 ν_1 振動準位領域のスペクトルを注意深く測定したところ、従来、単一と認識されていた ν_1 基音振動領域に2つの振電バンドが存在することを明らかにした [1]。これら2つのバンドは次の2つの特徴をもつ。(1) $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ とで逆の同位体シフトを示し、 ν_1 に帰属されるバンドは通常とは逆のシフト ($\nu_1(^{14}\text{NO}_3) < \nu_1(^{15}\text{NO}_3)$) を示す。(2) 他方の新たに観測されたバンドは ν_1 基音バンドと比較しうる強い遷移強度をもつ。これらの結果から、我々はこの新たな振電バンドは全対称 (a_1') 振動準位への遷移であり、 $3\nu_4(a_1')$ 準位への遷移に帰属されると結論した。これに加えて、我々はこの ν_1 領域から約 120 cm^{-1} 高エネルギー領域にある弱い振電バンドを $3\nu_4(a_2')$ への遷移と帰属した。これら $3\nu_4(a_1')$ と $3\nu_4(a_2')$ 準位は $l = \pm 3$ の成分をもつ。廣田は非縮退電子状態であっても、縮重振動の励起により、電子軌道角運動量が生ずる、という説を提案した [2]。我々はこれを Born-Oppenheimer 近似の破れと解釈し、振動角運動量 $\pm l$ は、電子軌道角運動量 $\mp \bar{\Lambda}$ を生成可能、と考えた。ここで、 $\bar{\Lambda}$ は縮重振動により生じる擬似的な電子軌道角運動量であり、今回のシステムでは ν_4 の3倍音の1つの成分 $|\Lambda = 0; \nu_4 = 3, l = +3\rangle$ は、 $|\bar{\Lambda} = -1; \nu_4 = 3, l = +2\rangle$ と $|-2; 3, +1\rangle$ の寄与をもつことになる。この理解によると、 ν_4 の3倍音の他方の成分 $|0; 3, -3\rangle$ は $|+1; 3, -2\rangle$ と $|+2; 3, -1\rangle$ の寄与をもつので、 $|0; 3, +3\rangle$ と $|0; 3, -3\rangle$ の間には6次の振電相互作用 ($q_+^3 Q_-^3 + q_-^3 Q_+^3$) が可能となる。6次の相互作用は Renner-Teller 相互作用 (4次相互作用 ($q_+^2 Q_-^2 + q_-^2 Q_+^2$)) より弱い、8次の相互作用 ($q_+^4 Q_-^4 + q_-^4 Q_+^4$) より強い。前者は Π 電子状態の直線分子に関して、振動準位に匹敵する大きな分裂を生じ、後者は Δ 電子状態に対して、 $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ 程度の分裂を生じることが知られている。したがって、今回の $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 程度の分裂は、6次の振電相互作用と解釈可能である。 $3\nu_4(a_1')$ へのバンドの強い強度は、 $3\nu_4(a_1')$ 準位が0振動準位と k_{444} の非調和項を通して結合可能なので、0-0 バンドの強度の一部と考えられる。 $3\nu_4(a_1')$ と $3\nu_4(a_2')$ 準位の主な成分は、それぞれ $|0; 3, +3\rangle + |0; 3, -3\rangle$ と $|0; 3, +3\rangle - |0; 3, -3\rangle$ で表され、前者は強度が倍になるものの、後者は打ち消されることになり、実験結果と矛盾しない。上記の解釈を確認するために、現在、回転構造を分離したスペクトルの測定を試みている。

[1] 福島、石渡、第 13 回分子分光研究会 L17 (2013)、第 7 回分子科学討論会 2A20 (2013)、および、68th International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper WJ03.

[2] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 310, 99 (2015).