

NO₃ \tilde{B}^2E' – \tilde{X}^2A_2' システムの 2C-R4WM 分光

Vibrational structure of the \tilde{X}^2A_2' state of NO₃

福島 勝、石渡 孝

広島市立大学、情報科学研究科

Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University

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 (Region I, see below), ~ 1050 and 1500 cm⁻¹, respectively, is understandable as the ν_4 progressions, 4^0_n and $1^0_14^0_n$. Region III: The structure above 1850 cm⁻¹ is too complicated to interpret the structure. Region I: The ν_1 and ν_3 fundamental regions are now active for discussion, and thus we have tried to measure the rotationally resolved 2C-R4WM spectra. The observation of the 2C-R4WM signals has been restricted those through $J = 0.5$ of the $\tilde{B}^2E'_{3/2}$ state only, as reported previously [1], the reason of which restriction has been unsolved yet. The 2C-R4WM spectrum of the 1500 cm⁻¹ region shows the $K = 0$ and $N = 1$ level of an a_1' level remarkably (which may be attributed to the $2\nu_2$ or $4\nu_4$ level, or mix of them, but has not been concluded yet), and the 4WM transition energy observed agrees with that derived from IR hot-band analysis [2]. On our higher resolution measurement of the DF spectrum, it has been found that there is an additional level near the ν_1 fundamental [3], and accordingly the 2C-R4WM spectrum of the ν_1 region also has the corresponding two bands. The $K = 0$ and $N = 1$ level of the ν_1 fundamental has been identified for the first time. The other, additional band consists of two rotational transitions separated by 0.27 cm⁻¹. Although the 0.27 cm⁻¹ separation is about 10 times larger than the spin splitting, ~0.025 cm⁻¹, of the $K = 0$ and $N = 1$ levels at the other a_1' levels with $l = 0$, such as vibration-less and ν_1 (the latter value of which, 0.025 cm⁻¹, cannot be resolved under our instrumental resolution), the two transitions are thought to correspond to those terminated to two spin sub-levels, $J = 0.5$ and $J = 1.5$, at the present. On our interpretation on $3\nu_4$, electronic angular momentum, Λ_i , induced by the vibrational angular momentum, l , generates the large splitting, ~160 cm⁻¹, between the a_1' and a_2' levels of $3\nu_4$, and this additional a_1' level is assigned to $3\nu_4$ with $l = \pm 3$ [3,4]. For Σ vibronic levels with $K = 0$, such as $\nu_d = 1$ and $l = 1$, of a $^2\Pi$ electronic state, it is well known that $^2\Sigma^{(+)}$ and $^2\Sigma^{(-)}$ vibronic levels have relatively large Ω - or ρ -type doubling due to non-zero Λ , in spite of the Σ vibronic levels [5]. It is thought that the unexpectedly large spin splitting, 0.27 cm⁻¹, between the $J = 0.5$ and $J = 1.5$ levels at $3\nu_4$ with $l = \pm 3$ is induced by spin-vibration interaction, which has been discussed for degenerate vibronic levels of non-degenerate electronic states, $^2\Sigma$ and $^3\Sigma$, of linear polyatomic molecules [6].

我々は NO₃ $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 遷移の単一振電準位からの分散ケイ光 (DF) 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 [3]。DF スペクトルの振動構造は3つの領域に分類可能である。1850 cm⁻¹ 以下の領域 II の振動構造は、 ν_1 および ν_3 基音 (それぞれ、1050、1500 cm⁻¹) の領域 I (後述) を除いて、比較的

単純で、 ν_4 プログレッションとその ν_1 との結合音に帰属可能である。1850 cm^{-1} 以上の領域Ⅲは、複雑で、単純な調和振動モードとしての帰属は不可能である。 ν_1 および ν_3 基音から成る領域Ⅰは、現在、論争の真ただ中にある。このため、この領域に対して2色共鳴4光波混合分光 (2C-R4WM) を試みた。赤外分光 (IR) により ν_3 基音領域 ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) には、 e' と a_1' の2つのバンドが観測されている [2]。この領域の DF スペクトルをより高い分解能 (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 [3]。2C-R4WM では、この領域に a_1' バンドに対応する回転遷移のみが観測された。($\text{NO}_3 \tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 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 [7] 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 [1]。) 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 [3]。DF スペクトルの ν_1 基音バンドに対して、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、今回の装置分解能では、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つの回転線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 $J = 0.5$ を中間状態としてするため、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ためと考えている。2つのバンドの強度比は $J = 0.5$ の方 (inverted のため、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いる。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いることになる。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 [5])。 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 [8]、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いる。一方、 $^2\Sigma$ 直線分子 ($|A| = 0$) の変角振動準位 ($|l| = 1$) の $^2\Pi$ 振電準位では、スピン-回転相互作用に類似したスピン-(変角)振動相互作用による分裂が期待されている [6]。これら2つの議論を鑑み、現時点では、 $3\nu_4$ (a_1') $N=1$ 準位の大きな分裂は l による誘起 Λ により増強されたスピン-振動相互作用によると考えている。

[1] M. Fukushima and T. Ishiwata, 71th ISMS, paper RF01.

[2] K. Kawaguchi *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 85 (2011).

[3] M. Fukushima and T. Ishiwata, 68th ISMS, paper WJ03.

[4] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **343**, 81 (2018).

[5] J. Hougén, *J. Chem. Phys.* **36**, 519 (1964).

[6] A. J. Merer and J. M. Allegrètti, *Can. J. Phys.* **49**, 2859 (1971).

[7] K. Tada *et al.*, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).

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