

NO₃ \tilde{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ システムの LIF 分光
– 第 3 ν_4 準位からのケイ光分散スペクトル –

Laser induced fluorescence spectroscopy of the NO₃ \tilde{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ system
- Dispersed fluorescence spectrum from the 3rd ν_4 level -

福島 勝

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

The ¹⁴NO₃ and ¹⁵NO₃ isotopomers were generated in a supersonic free jet expansion, and laser induced fluorescence (LIF) of the \tilde{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ electronic transition was observed. Dispersed LIF spectrum from the vibronic band at ~ 770 cm⁻¹ above the vibrationless level has been measured for the each isotopomer. The dispersed fluorescence (DF) spectrum has two sets of the vibrational structure, the structure of which means that of the DF spectrum from the vibrationless level reported in the previous report [1]; one of the two sets is the structure starting from the excitation energy, and the other is that starting from the ν_2 fundamental. It can be concluded from the latter evidence that the fluorescent level has contribution of the ν_2 mode. In the previous study, it has been reported that the ν_4 progressions are one of the typical characteristics of the vibrational structure of the DF spectrum from the vibrationless level. The intensity distribution of the ν_4 progression in the latter structure of the present DF spectrum is similar to that from the vibrationless level, while that of the former is drastically different from that from the vibrationless level. Both of Jahn-Teller (J-T) and Renner-Teller (R-T) interactions at the fluorescent \tilde{B}^2E' state enable to interpret the intensity distributions both of the ν_4 progressions, in which relatively weak interactions are enough to reproduce the observed distributions ("weak" means here the magnitude of the interactions which can be treated as perturbation). The spectral intensity distribution analyses adopting the two vibronic couplings suggest the fluorescent level at ~ 770 cm⁻¹ above the vibrationless level in the \tilde{B}^2E' state is the 3rd eigen state of the E vibronic levels for the ν_4 mode. The major component of the 3rd E state is the $|\Lambda = \pm 1; \nu_4 = 2, l_4 = 0\rangle$ basis function, i.e. the $2\nu_4 (a_1')$ overtone of the \tilde{B}^2E' state, which is a vibrationally a_1' and is vibronically E' level, and it is therefore concluded that the major components of the fluorescent level are both $2\nu_4 (a_1')$ overtone and ν_2 fundamental (Note this does not mean the level is the $\nu_2 + 2\nu_4 (a_1')$ combination level). In the vibrational structure starting from the ν_2 fundamental, the ν_2 progression in the $\tilde{X}^2A'_2$ state has been observed, and the ν_2 structure has been analyzed according to the general procedure.

【序論】我々はレーザー誘起ケイ光法 (LIF)、および、2色共鳴4光波分光法 (2C-R4WM) を利用して、NO₃ \tilde{B}^2E' – $\tilde{X}^2A'_2$ システムの解明を進めている。本実験では、

NO_3 $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ システムのゼロ振動準位から 770cm^{-1} ほど高いエネルギーにある振電準位からのケイ光分散 (DF) スペクトルを測定し、その ν_4 振動プログレッションの強度分布の解析から、 \tilde{B}^2E' 電子状態の振電相互作用に関する知見を得た。

【実験】 実験手法などは、既報を参照のこと [1]。

【結果・考察】 NO_3 の赤領域にある $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ 電子遷移の吸収スペクトルは振電バンドがブロードであることが報告されており [2]、LIF 励起スペクトルでも同様である。 $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ のそれぞれ $0+770\text{cm}^{-1}$ 、および、 $0+777\text{cm}^{-1}$ バンドの DF スペクトルには、 0_0^0 バンドからの DF スペクトルと類似の振動構造が 2 つ現れている。(以下、前・後者の DF スペクトルを、それぞれ 3rd ν_4 、および、0-0 スペクトルと呼ぶ。) 2 つの振動構造のうち、一方は励起エネルギーから、他方は 760cm^{-1} 付近のバンドから始まる構造である。 760cm^{-1} 付近には、 ν_2 基音、および、 $2\nu_4$ (a_1') と (e') の倍音が存在するが、後者の振動構造は、バンドエネルギーと強度分布の何れも 0-0 スペクトルのそれらと同様な ν_4 プログレッションとして観測されているので、この振動構造の基準である 760cm^{-1} のバンドが ν_4 倍音であることは有り得ず、 ν_2 基音と結論される。この実験事実は 3rd ν_4 スペクトルのケイ光準位には ν_2 基音の成分が含まれることを示していると結論される。一方、この振動構造に対して、前者の励起エネルギーから始まる構造では、このバンドエネルギーは 0-0 スペクトルの構造と一致するものの、強度分布は全く異なり、 $2\nu_4$ へのバンドが最も強い分布をもつ。本研究では、 \tilde{B}^2E' 状態の ν_4 モードに Jahn-Teller (J-T)、および、Renner-Teller (R-T) 振電相互作用を考慮し、0-0 と 3rd ν_4 スペクトルの励起エネルギーから始まる振動構造を同時に解析した。(本解析方法は、Barckholts と Miller の方法 [3] と同様であるが、彼らはこれら 2 つの相互作用を、現象論的に、それぞれ、linear および quadratic J-T と呼んでいる。ここでは Hamiltonian から上記としている。) この振電相互作用の解析は、振動準位のエネルギー構造の解析ではなく、観測された ν_4 プログレッションの強度分布を再現するよう、2 つの振電相互作用の定数を、モデル計算により推定する手法である。このモデル計算では、 \tilde{X}^2A_2' と \tilde{B}^2E' 状態の ν_4 ポテンシャル、および、両状態の分子構造を等価と仮定、つまり、 $\Delta v_4 \neq 0$ 遷移の Franck-Condon factor を 0 (つまり、 $l_4' = l_4''$ 、および $l_4' \neq l_4''$ の時、それぞれ、 $|\langle v_4', l_4' | v_4'', l_4'' \rangle|^2 \neq 0$ 、および、 $|\langle v_4', l_4' | v_4'', l_4'' \rangle|^2 = 0$) とし、モデル計算した。解析の結果、観測された ν_4 プログレッションの強度分布を最も良く再現するのは、(1) 相互作用は、何れも摂動として取り扱える程度に小さいこと、および、(2) 3rd ν_4 スペクトルの \tilde{B}^2E' 状態のケイ光準位は、 ν_4 モードの第 3 番目の固有状態であり、その主成分は $|\Lambda = \pm 1; \nu_4 = 2, l_4 = 0\rangle$ 、つまり、 $2\nu_4$ (a_1') 倍音であること、が結論された。

結論として、(1) ゼロ振動準位から 770cm^{-1} ほど高いエネルギーの振電準位の主成分は、 ν_2 基音と ν_4 モードの第 3 番目の固有状態である $2\nu_4$ (a_1') 倍音である、(2) \tilde{A}^2E'' 状態と同様 [4]、 \tilde{B}^2E' 状態の振電相互作用は、比較的小さい、の 2 つが得られた。

[1] M. Fukushima, *J. Mol. Spectrosc.* **387**, 111646 (2022).

[2] D.A. Ramsay, Proceedings of the 10th Colloquium Spectroscopicum Internationale, 583-596 (1963).

[3] T.A. Barckholts and T.A. Miller, *Int. Rev. Phys. Chem.* **17**, 435 (1998).

[4] T. Codd, M.-W. Chen, M. Roudjane, J.F. Stanton, and T.A. Miller, *J. Chem. Phys.* **142**, 184305 (2015).