

# NO<sub>3</sub> $\tilde{B}^2E'$ – $\tilde{X}^2A_2'$ 遷移の 2C-R4WM 分光

## 2C-R4WM spectroscopy of the $\tilde{B}^2E'$ – $\tilde{X}^2A_2'$ transition of NO<sub>3</sub>

福島 勝<sup>1)</sup>、石渡 孝<sup>1)</sup>、廣田 栄治<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>広島市大・情報、総研大

Masaru Fukushima<sup>1)</sup>, Takashi Ishiwata<sup>1)</sup>, and Eizi Hirota<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Hiroshima City University, <sup>2)</sup>The Graduate University for Advances Studies

We have generated NO<sub>3</sub> from pyrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> following supersonic free jet expansion, and carried out two color resonant four wave mixing ( 2C-R4WM ) spectroscopy of the  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  electronic transition. One laser was fixed to pump NO<sub>3</sub> to a ro-vibronic level of the  $\tilde{B}^2E'$  state, and the other laser ( probe ) was scanned across two levels of the  $\tilde{X}^2A_2'$  electronic state lying at 1051 and 1492 cm<sup>-1</sup>, the  $\nu_1$  (  $a_1'$  ) and  $\nu_3$  (  $e'$  ) fundamentals, respectively. The 2C-R4WM spectra have unexpected back-ground signal of NO<sub>3</sub> ( stray signal due to experimental set-up is also detected ) similar to laser induced fluorescence ( LIF ) excitation spectrum of the 0-0 band, although the back-ground signal was not expected in considering the 2C-R4WM scheme. Despite the back-ground interference, we have observed two peaks at 1051.61 and 1055.29 cm<sup>-1</sup> in the  $\nu_1$  region of the spectrum, and the frequencies agree with the two bands, 1051.2 and 1055.3 cm<sup>-1</sup>, of our relatively higher resolution dispersed fluorescence spectrum, the former of which has been assigned to the  $\nu_1$  fundamental. Band width of both peaks,  $\sim 0.2$  cm<sup>-1</sup>, is broader than the double of our experimental spectral-resolution, 0.04 cm<sup>-1</sup> ( because this experiment is double resonance spectroscopy ), and the 1051.61 cm<sup>-1</sup> peak is attributed to a  $Q$  branch band head ( a line-like  $Q$  branch ) of the  $\nu_1$  fundamental. The other branches are suspected to be hidden in noise of the back-ground signal. The 1055.29 cm<sup>-1</sup> peak is also attributed to a  $Q$  band head. The 2C-R4WM spectrum of the 1492 cm<sup>-1</sup> band region suggests an  $a_1'$  vibrational level present at 1499.79 cm<sup>-1</sup>, which is consistent with our dispersed fluorescence spectrum.

我々は NO<sub>3</sub>  $\tilde{B}^2E'$  –  $\tilde{X}^2A_2'$  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。これまで、我々は、全対称  $\nu_1$  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  $\nu_1$  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4つの特徴をもつ。(1) 2つのバンドのうち的一方は  $\nu_1$  に帰属される。(2) この  $\nu_1$  バンドは通常とは逆の同位体シフト (  $\nu_1(^{14}\text{NO}_3) < \nu_1(^{15}\text{NO}_3)$  ) を示す。(3) 他方の新たに観測されたバンドは <sup>14</sup>NO<sub>3</sub> では  $\nu_1$  基音バンドの高エネルギー側に存在するのに対して、<sup>15</sup>NO<sub>3</sub> では低エネルギー側に存在する。(4) 新たなバンドは  $\nu_1$  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。一方、Stanton は、この領域には  $\nu_3$  (  $e'$  ) 準位が存在すると計算により予測している。この  $\nu_1$  基音領域に加えて、我々は 1500 cm<sup>-1</sup> 領域のスペクトルも測定している [1]。この領域には、赤外分光により 1492 と 1499 cm<sup>-1</sup> にオリジンをもつ、それぞれ  $e'$  と  $a'$  準位が観測されている [2, 3] が、ケイ光スペクトルでは後者のみが観測されている [1]。今回、2C-R4WM 分光法 ( Two Color Resonant Four Wave Mixing Spectroscopy ) を用いて、レーザーの分解能でスペクトルを測定することにより、その帰属などの実験的確認を試みた。

今回の 2C-R4WM では、1台の YAG:Nd<sup>3+</sup> レーザーの2倍波で2台の色素レーザーを

励起し、一方をポンプ光、他方をプローブ光として用いた。2C-R4WM は、ボックスタイプの光学配置を採用し、ポンプ光を2つ（50 : 50）に分け、ボックス配置の底辺に配置し、プローブ光はボックスの別の1つの隅に配置した。2C-R4WM により生じる一種の位相共役光は、残りの1隅に発生することになる。光学フィルターをサンプルとし、位相共役光のアライメントを行った。位相共役光の観測は、散乱光などの影響をさけるため、信号発生地点から約 6 m ほど離れた地点で行った。ポンプ光は  $\text{NO}_3 \tilde{B}^2\text{E}' - \tilde{X}^2\text{A}_2'$  遷移の  $N' = 1$  からの振動回転遷移に固定し、プローブ光を 1050 および  $1500 \text{ cm}^{-1}$  領域で掃引した。

試行錯誤の結果、 $\nu_1$  バンド領域（ $1050 \text{ cm}^{-1}$ ）に、ケイ光スペクトルで観測した2つのバンドを、さらに  $1500 \text{ cm}^{-1}$  領域に1つのバンドが観測できた。2つの領域に共通して2つの予想外な点があった。その1つは 2C-R4WM スペクトルにバックグラウンド信号があること、他方はバンド幅が  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  とレーザー分解能（ $0.04 \text{ cm}^{-1}$ ）より大きい、ということである。

(1) 前者の 2C-R4WM のバックグラウンド信号は、非共鳴条件でも発生している。さらに、 $\text{NO}_3 \tilde{B}^2\text{E}' - \tilde{X}^2\text{A}_2'$  遷移の吸収スペクトルはブロードであり、明確な回転構造は認められず、レーザー誘起ケイ光（LIF）励起スペクトルでもブロードなバックグラウンド信号が存在する。したがって、2C-R4WM のバックグラウンド信号は  $\tilde{B}^2\text{E}'$  状態でのダイナミクスに起因すると考えられるブロードな吸収スペクトルと、2C-R4WM と共に形成される Transient Grating（Laser Induced Grating; LIS）によるものと考えられる。

(2)  $\text{NO}_3$  の赤外  $\nu_3$  バンドの  $Q_0$  スペクトルでは、 $N' = 1$  からの遷移は、 $N' = 3$  からの遷移と重なりバンドヘッドを形成している。したがって、後者の観測された 2C-R4WM 信号が  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  程度なのは、ポンプが  $N' = 1$  と 3 の2つの準位を励起しており、2C-R4WM 信号にこれら2準位の遷移が重なり、Q ヘッドとして観測されているためと考えている。

今回の 2C-R4WM 遷移は  $\tilde{X}^2\text{A}_2'$  状態の  $N' = 1, K' = 0 (a_1')$  準位から  $\tilde{B}^2\text{E}'$  状態の  $J = 1.5, K' = 1 (a_1')$  へポンプ（励起）し、 $\nu_1$  バンド領域の場合、 $\tilde{X}^2\text{A}_2'$  状態の  $\nu_1 (a_1')$  もしくは  $\nu_3 (e')$  へのダンプ遷移を観測している。このダンプ遷移の前者はポンプの逆過程なので  $\Delta G = 0$ （もしくは、 $\Delta k = -1$ 、ここで  $k$  は符号付  $K$ ）の遷移、ダンプの后者は  $\Delta G = +3$ （ $\Delta k = -3$ ）となり、どちらも許容な垂直遷移となる。理論によれば、2C-R4WM の遷移強度は、ポンプとダンプ遷移で表されることが示唆されている [4]。したがって、両者は回転構造と強度に関してほぼ似たスペクトルになり、残念ながら、今回の  $\nu_1$  バンド領域の 2C-R4WM スペクトルでは、遷移の終準位を帰属することはできない。

$1500 \text{ cm}^{-1}$  領域には  $1499.75 \text{ cm}^{-1}$  に1つのバンドしか観測されなかった。上記のように、今回のスキームでは  $\tilde{X}^2\text{A}_2'$  状態の  $a_1'$  と  $e'$  準位への遷移が許容である。仮に  $1050 \text{ cm}^{-1}$  領域に  $\nu_3 (e')$  基音が観測され、 $1500 \text{ cm}^{-1}$  領域に観測された準位が  $\nu_3 + \nu_4$  の結合準位である場合、振動項（Franck-Condon 因子など）は共通なので、赤外ホットバンドと同様 [2, 3]、この結合準位に属する少なくとも  $e'$  と  $a_1'$  の2つのバンドが観測されるはずである。したがって、今回観測した  $1499.75 \text{ cm}^{-1}$  バンドは**単独の**  $a_1'$  もしくは  $e'$  準位への遷移と解釈できる。赤外分光では  $1499 \text{ cm}^{-1}$  に  $a'$  準位が確認されており、仮に今回観測された準位が  $e'$  の場合、オリジンが  $1497 \text{ cm}^{-1}$  となり一致しないため、観測された準位は  $a_1'$  と考えられる。赤外で最も強く観測される  $1492 \text{ cm}^{-1}$  バンドは、ケイ光スペクトルでも、2C-R4WM でも観測されていない。これは  $\tilde{B}^2\text{E}'$  状態のゼロ準位から  $1492 \text{ cm}^{-1}$  準位への遷移が Franck-Condon 因子などにより抑制されているためと考えている。

[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)、他。

[2] K. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 117, 13732 (2013). [3] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* 310, 99 (2015).

[4] S. Williams *et al.*, *J. Chem. Phys.* 102, 8342 (1995) and 106, 3090 (1997).