

## NO<sub>3</sub> の分散ケイ光分光 - 面外振動準位の観測 -

### Dispersed fluorescence spectroscopy of NO<sub>3</sub> - out-of-plane vibrational levels -

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 observed laser induced fluorescence (LIF) of the NO<sub>3</sub>  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  system under jet cooled condition, and measured dispersed fluorescence (DF) spectra from single vibronic levels of the  $\tilde{B}^2E'$  state. The vibrational structure of the DF spectra obtained by the excitation of the 0+770 cm<sup>-1</sup> band shows some fluorescence bands terminated to the out-of-plane vibrational levels,  $a_2''$  and  $e''$ , e.g. the fluorescence band to the  $e''$  level of  $\nu_2 + \nu_4$ . The present observation indicates that the vibronic level at 770 cm<sup>-1</sup> above the vibrationless level of the  $\tilde{B}^2E'$  state has any contribution of the  $\nu_2$  and  $\nu_4$  modes and/or that the  $\tilde{B}^2E'$  fluorescent state has any out-of-plane geometry. It is also indicated that the out-of-plane vibrational levels are important to analyze the vibrational structure. The observed intensity distribution of the spectra indirectly shows that the level closely lying the  $\nu_1$  fundamental at 1053 cm<sup>-1</sup> has contribution of  $3\nu_4$  ( $l = \pm 3$ ), but not  $\nu_3$ .

【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、NO<sub>3</sub>  $\tilde{X}^2A_2'$  システムの振動構造の解明を進めている。最近、Neumark の研究グループは Slow photoelectron velocity-map imaging 法を用いて、極低温 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の高分解能負イオン光電子スペクトルを発表した [1]。そこでは、従来、ケイ光スペクトルから  $\nu_1$  ( $a_1'$ ) 基音バンドに帰属されていた  $\sim 1000$  cm<sup>-1</sup> 領域にある振動準位が、この光電子スペクトルからは  $\nu_3$  ( $e'$ ) と帰属される、とされている [1]。我々は、この  $\nu_1$  基音領域に近接した2つの準位があることを発見し [2]、我々や Hirota [3] は、観測されたバンド強度や  $\nu_1$  バンドの同位体シフトなどに基づいて、この新たに見出された準位を  $l = \pm 3$  をもつ  $3\nu_4$  ( $a_1'$ ) と帰属している。Neumark グループの実験では、NO<sub>3</sub> の各振動準位のイオン化閾値に近いエネルギーを用いて NO<sub>3</sub><sup>-</sup> をイオン化（電子脱離、photo-detachment）させ、発生する光電子の運動エネルギー（つまり、電子脱離の際の過剰エネルギー）の空間分布を測定し、各振動準位に関して、光電子強度（つまり、空間分布の積分）と光電子の運動エネルギーとの依存性を議論している。Neumark らの帰属の根拠は、 $\nu_1$  バンドに関するこの依存性が  $\nu_4$  ( $e'$ ) 基音バンドの依存性に近い、つまり、 $\nu_1$  バンドの依存性が  $e'$  バンドの依存性と一致する、という実験結果である。しかし、この Neumark グループの実験結果は、我々らの  $3\nu_4$  ( $a_1'$ ) との帰属とも矛盾しない。なぜならば、 $3\nu_4$  ( $a_1'$ ) 準位は  $a_1'$  であるが、 $\nu_1$  基音や  $2\nu_4$  ( $a_1'$ ) 倍音などとは異なり、 $l = \pm 3$  をもつからである。（<sup>2</sup>Π 直線分子の変角振動の基音準位 <sup>2</sup>Σ<sup>(+)</sup> が Σ 準位であるにもかかわらず、Λ = 1 をもつ <sup>2</sup>Π 分子であるために、<sup>2</sup>Σ 分子に比べてかなり大きなスピン分裂をもつことに類似している。）我々の帰属では  $3\nu_4$  準位の  $a_1'$  と  $a_2'$  の分裂幅が 160 cm<sup>-1</sup> と、

かなり大きいですが、これも振電相互作用により完全に相殺されない  $l = \pm 3$  によるものとしており、Neumark グループの結果は、この我々の解釈とも矛盾しない。

本実験では、 $\text{NO}_3 \tilde{B} \ ^2E' - \tilde{X} \ ^2A'_2$  システムの振電準位からのケイ光分散 (DF) スペクトルを測定し、その振動構造から  $\nu_1 (a_1')$  基音バンド付近の帰属を検討した。

【実験】 実験手法などは、既報を参照のこと [2]。

【結果・考察】  $\text{NO}_3$  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、LIF 励起スペクトルでも同様である。 $^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$  に関して、それぞれ、4 個、5 個 の振電準位からのケイ光分散スペクトルを測定した。これらのうち、 $0+770 \text{ cm}^{-1}$  バンド ( $\tilde{B} - \tilde{X}$  遷移の  $0_0^0$  バンドから  $+770 \text{ cm}^{-1}$  にあるバンドの意) を励起して得られた DF スペクトルは、面外振動準位に帰属される遷移 ( $a_2''$  や  $e''$  バンド) が観測されている点で、特徴的である。このスペクトルには、 $0_0^0$  バンドを励起して得られた DF スペクトルの振動構造が、 $2\nu_4$  バンド付近を原点として現れており、その中には  $\nu_4$  基音も含まれているが、この  $2\nu_4 + \nu_4$  とも言うべきバンドは、 $0_0^0$  バンドのスペクトル中に帰属されている3つの  $3\nu_4 (a_1')$ 、 $(a_2')$  および ( $e'$ ) 準位とは異なるエネルギーにある。 $2\nu_4$  準位は  $\nu_2$  基音と近接しており、この  $2\nu_4 + \nu_4$  とも言うべきバンドは、 $\nu_2 + \nu_4$  の  $e''$  結合音と帰属できる。この  $e''$  バンド以外にも  $\nu_1 (a_1')$  基音に対応して  $\nu_1 + \nu_2$  結合音の  $a_2''$  バンドなどの面外振動準位が観測された。特に、他のスペクトルではほとんど観測されていない  $\nu_2 + 3\nu_4 (a_2')$  の  $a_1''$  バンドが強く観測されているのには注目される。

$0+770 \text{ cm}^{-1}$  バンドからの DF スペクトルでは、 $\nu_4$  のプログレッションは、(全てでは無いが) 比較的強く観測されているものの、上記の  $a_1''$  バンドを除き、 $\nu_2$  基音との結合音は比較的弱く、ほとんど観測されていない。この DF スペクトルには、我々が  $\nu_3$  基音に帰属している  $1500 \text{ cm}^{-1}$  にある振動準位と  $\nu_2$  基音準位との結合音  $\nu_2 + \nu_3$  が比較的強く観測されており、その強度は  $\nu_3$  基音バンドより強いほどである。仮に、この  $1500 \text{ cm}^{-1}$  の振動準位が  $\nu_3 + \nu_4$  の場合、この  $\nu_4$  結合音のみが特異的に強い強度をもつことになり、他の  $\nu_4$  結合音とは傾向が全く異なってしまう。したがって、間接的ではあるが、この DF スペクトルの振動構造は、 $1500 \text{ cm}^{-1}$  の準位が  $\nu_3$  であることを示唆していると考えられる。

この  $0+770 \text{ cm}^{-1}$  バンド励起で得られたスペクトルの振動構造から、 $\tilde{B} \ ^2E' - \tilde{X} \ ^2A'_2$  吸収スペクトルのブロードな  $0+770 \text{ cm}^{-1}$  領域は、 $\tilde{B}$  状態の  $2\nu_4$  倍音と  $\nu_2$  基音が相互作用した準位 (スペクトル領域) と帰属される。 $\tilde{X} \ ^2A'_2$  状態の  $2\nu_4$  と  $\nu_2$  は  $760 \text{ cm}^{-1}$  付近にあり、振動エネルギーの観点からは妥当であると思われる。さらに、ケイ光スペクトルに面外振動モードが観測されたことから、 $\tilde{B}$  状態の非平面構造が予想される。

$0+770 \text{ cm}^{-1}$  バンド以外のスペクトルのうち、 $0+1637 \text{ cm}^{-1}$  バンド励起のスペクトルは、 $0+770 \text{ cm}^{-1}$  バンド励起のスペクトルと似た振動構造をもっている。このため、 $\tilde{B}$  状態の  $1637 \text{ cm}^{-1}$  領域は、 $\nu_1$  と  $2\nu_4$ 、および、 $\nu_1$  と  $\nu_2$  との結合準位が相互作用した領域と考えられる。ただ、この高いエネルギー領域は、ケイ光の量子収率が低下している領域なので、詳細な振動構造は考察不可能である。この他、 $\tilde{B}$  状態の  $948$  と  $1440 \text{ cm}^{-1}$  領域を、それぞれ、 $\nu_1$  と  $\nu_1 + \nu_4$  領域と帰属可能なケイ光スペクトルが測定されている。

[1] M. C. Babin, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 395 (2020).

[2] M. Fukushima and T. Ishiwata, 68<sup>th</sup> ISMS, paper WJ03.

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