

# 1A11 $\text{NO}_3 \tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ システムの4光波混合スペクトル

( 広島市大 情報 ) 福島 勝、石渡 孝

## Four Wave Mixing Spectra of the $\text{NO}_3 \tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$ system

( Hiroshima City Univ. ) Masaru Fukushima and Takashi Ishiwata

【序】  $\text{NO}_3$  は比較的簡単な窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) であり、赤の可視領域に光吸収をもち、大気化学で重要なフリーラジカルとして知られている。このため、かなり以前より、光化学および分光学などの多くの分野で興味もたれてきた。 $\text{NO}_3$  の  $\tilde{X}^2A_2'$  状態は、赤外高分解能分光から、その振動および回転構造の解析が進められ、分子構造が  $D_{3h}$  対称性の平面構造であるなど、かなりの情報が得られている [1] が、未解決の問題も多い。その1つは  $\nu_3$  (非対称伸縮モード :  $e'$ ) 基音の帰属であり、従来からの  $1,492 \text{ cm}^{-1}$  との帰属に対して、分子軌道計算より  $1,050 \text{ cm}^{-1}$  との説が提出され [2]、現在でも、大きな論争となっている。我々は  $\text{NO}_3$  を超音速自由噴流中に生成させ、その  $\tilde{B}^2E' - \tilde{X}^2A_2'$  電子遷移にレーザー誘起ケイ光 (LIF : Laser Induced Fluorescence) 法を適用し、単一振電準位からの分散ケイ光スペクトルを基に、 $\tilde{X}^2A_2'$  状態の振動構造に関する研究を進めてきた。その結果、 $\nu_1$  (全対称伸縮モード :  $a_1$ ) 基音や  $\nu_4$  (面内変角モード :  $e'$ ) プログレッションなど、 $1,800 \text{ cm}^{-1}$  以下のエネルギー領域において、赤外高分解能分光や分子軌道計算からの結果と矛盾ない振動構造の帰属が得られている。 $\nu_3$  基音に関しては  $1,492 \text{ cm}^{-1}$  の帰属を支持する結果が得られている。 $\nu_3$  基音が  $1,050 \text{ cm}^{-1}$  との説に対応して、我々は  $\nu_1$  基音領域 ( $1,050 \text{ cm}^{-1}$ ) の分散ケイ光スペクトルを  $2 \text{ cm}^{-1}$  程度の分解能で測定し (通常は分解能  $10 \text{ cm}^{-1}$ )、この領域に  $\nu_1$  基音以外に  $\nu_1$  基音バンドに近い遷移強度をもつ振動準位が存在することを明らかにした [3]。さらに、この新たな準位は  $^{14}\text{NO}_3$  では  $\nu_1$  の高エネルギー領域にあるのに対して、 $^{15}\text{NO}_3$  では低領域に存在すること、および、 $\nu_1$  基音に関しては  $^{14}\text{NO}_3$  と  $^{15}\text{NO}_3$  の同位体シフトが  $+2 \text{ cm}^{-1}$  程度 ( $^{14}\text{NO}_3 < ^{15}\text{NO}_3$ ) であり、通常とは逆のシフトであることも見出した。 $\nu_1$  プログレッションの2倍音、および、3倍音準位においては、それぞれ  $-4$ 、および、 $-8 \text{ cm}^{-1}$  の通常の“負”の同位体シフト ( $^{14}\text{NO}_3 > ^{15}\text{NO}_3$ ) であることから、 $\nu_1$  基音の同位体シフトは、常識的に期待される  $-2.0 \sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$  程度と推定され、 $+2 \text{ cm}^{-1}$  の測定値は、明らかに異常である。このため、新たに確認された振動準位は  $a_1$  対称性準位であり、 $\nu_1$  基音 ( $a_1$ ) の異常な同位体シフトは、この  $a_1$  準位と  $\nu_1$  との Fermi 型の相互作用によるため、と解釈した。この新たに確認された準位が  $\nu_3$  基音 ( $e'$ ) であるなら、赤外活性であるが、赤外高分解能分光では、この領域に振動バンドは観測されておらず、新たに確認された振動準位が赤外不活性の  $a_1$  対称性準位であることを支持している。今回、上記の分散ケイ光スペクトルから得られた結論をより確実にするために、振電バンドの回転構造を分離したスペクトル測定を目指し、4光波混合 (4WM : Four Wave Mixing) 分光の適用を試みた。4WM とは、3つのコヒーレント光を試料に集光し、集光点での光混合により発生する第4のコヒーレント光を観測する分光法である。単色光を3つに分けて集光した場合、得られる 4WM スペクトルは、吸収スペクトルに対応する (縮退4波混合 : D4WM : Degenerate 4WM)。今回のように、 $\nu_1$  領域に新たに観測された振動準位のスペクトルを得るには、2色のコヒーレント光を用いた測定が必要となる (2色4波混合 : 2C4WM : Two Color 4WM)。

【実験】 ジェット内に  $\text{NO}_3$  を生成させる手法は、従来と同様であり、Ar にシードした  $\text{N}_2\text{O}_5$

の熱分解で生成させた。熱分解はノズルオリフィス直下の約 30 mm 長のセラミック管で行った。D4WM では、Nd<sup>3+</sup> YAG レーザーの第2高調波励起の色素レーザーの出力を、まず、中央に  $\phi = 100 \mu\text{m}$  のピンホールを置いたケプラー型望遠鏡で整形した後に、3:1 ついで 1:1 のビームスプリッターを用いて、ほぼ等しい強度の3つの光に分け、励起コヒーレント光とした。2C4WM では、1台の Nd<sup>3+</sup> YAG レーザーで2台の色素レーザーを励起し、一方の出力を 1:1 に分け、他方と合わせ3つのコヒーレント光とした。いずれの実験でも、3つの光は、熱分解管出口の下流、約 10 mm の1点に照射し、光混合を行った。この際、発生する NO<sub>3</sub>  $B^2E' - X^2A_2'$  遷移のケイ光を観測し、レーザー誘起ケイ光 (LIF: Laser Induced Fluorescence) も同時に測定した。光混合で発生したコヒーレント光は、約 6 m 離れた地点で  $\phi = 100 \mu\text{m}$  のピンホールを通した後に光電子増倍管で検出した。

【結果】現時点では、測定されたスペクトルは D4WM に限られている。0<sub>0</sub><sup>0</sup> バンドの D4WM スペクトルは LIF スペクトルと同様にブロードであり、明確な回転構造は観測されていない。この 0<sub>0</sub><sup>0</sup> バンドはいくつかのサブバンドから成っている。2種のスペクトルは、良く似ているが、サブバンドの強度分布は両者で異なっている。この強度のサブバンド依存性については、サブバンドの帰属が不明ということもあり、その理由は不明である。なお、4WM と LIF の信号強度は、その励起光強度依存より、LIF で強く観測される信号ほど、4WM で強調されて観測されるという一般的な傾向がある。さらに、D4MW の信号強度は、サンプル濃度の2乗に比例するのに対して、LIF 強度は正比例である。

【4光波混合分光法の必要性】4光波混合分光法は20年ほど前に、かなり盛んに報告例があったものの、最近では稀である(先の ISMS2014 [4] でも500件以上の発表の中で4件のみ)。この理由として、4光波混合分光法が、コヒーレントラマン分光の1種の非線形分光であり、かなりの実験的ノウハウを要する分光法であることが挙げられる。今回の NO<sub>3</sub> の  $B^2E' - X^2A_2'$  遷移のように、ケイ光が観測可能な系で分散ケイ光スペクトルの分解能向上を試みるには SEP (Stimulated Emission Pumping) 分光法が採用されることが多い。これは SEP 分光法が LIF 分光法とほとんど同じ実験セットアップで実行可能だからである。ところが今回の NO<sub>3</sub> の系では、 $B^2E'$  状態での Douglas 効果により、SEP 分光法は適用できず、4光波混合分光法を試みるに至った。(我々は、NO<sub>3</sub> の  $B^2E' - X^2A_2'$  遷移に SEP 法を試みてはいないが、ISMS2014 にて、実際に試みたが、不成功であったとの情報を得た [5])。

1) M.E. Jacox, "Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 11, 2012).

2) J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007).

3) 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、68<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, paper WJ03.

4) 69<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy (2014).

5) T. A. Miller, private communication.