

## NO<sub>3</sub> ラジカルのB - X遷移の超高分解能レーザー分光

(神戸大・分子フォト<sup>1</sup>、京大院・理<sup>2</sup>、広島市大院・情報<sup>3</sup>、総研大<sup>4</sup>)

○笠原 俊二<sup>1</sup>、多田 康平<sup>1</sup>、馬場 正昭<sup>2</sup>、石渡 孝<sup>3</sup>、廣田 榮治<sup>4</sup>

【序】硝酸ラジカル (NO<sub>3</sub>) は大気化学において重要な反応中間体である。昼間は太陽光によって分解するために大気中では確認されないが、夜間においては大気中で観測され、大気中のラジカル反応において重要な役割を果たしている。そのため、NO<sub>3</sub> ラジカルについては多くの研究がおこなわれてきた。電子基底状態  $X^2A_2'$  状態については、赤外領域について振動回転スペクトルが観測・解析されており、電子励起状態である  $A^2E_2''$  状態や  $B^2E_2'$  状態との振電相互作用により回転準位が複雑になることが報告されている。電子励起状態については、 $A^2E_2'' \leftarrow X^2A_2'$  遷移は禁制遷移ではあるが、最近、キャビティリングダウン法による観測がなされており、回転線の解析から振電相互作用についての知見も得られている。一方、 $B^2E_2' \leftarrow X^2A_2'$  遷移は許容遷移で、662 nm に強い吸収を持つことが知られており、[1] 大気中における NO<sub>3</sub> の検出に使われている。しかし、回転構造はまだ解明されておらず、これまでに高分解能スペクトル (分解能 200 MHz) の測定例はあるものの、帰属が全くできていない状況であった。[2] そこで、本研究では、単一モードレーザーを用いて、より分解能が高くかつ絶対波数精度が高い超高分解能レーザー分光をおこなうことで、回転線まで分離したスペクトルの観測をおこなった。観測の結果、以前の報告例よりも分解能と SN 比の向上したスペクトルを得ることに成功した。

【実験】光源にはNd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>レーザー (Spectra-Physics Millennia Xs) 励起の単一モード波長可変色素レーザー (Coherent CR699 -29、色素 : DCM、線幅 : 1 MHz) を用いた。NO<sub>3</sub> ラジカルはN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の熱分解 :  $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$  を利用して以下のように得た。-5°CにおいてN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 蒸気をHeガス (1.2 bar) と混合させて、パルスノズル (φ 0.8 mm) から差動排気型チャンバーに噴出させた。パルスノズル直下にセラミックチューブ (φ 1 mm, 長さ20 mm) を取り付け、約300°Cに加熱することで、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の熱分解によりNO<sub>3</sub> ラジカルを得た。生成したNO<sub>3</sub> ラジカルはスキマー (φ 1 mm) およびスリット (幅 2 mm) を通すことで並進方向がそろった分子線とし、単一モードレーザー光と直交させることで

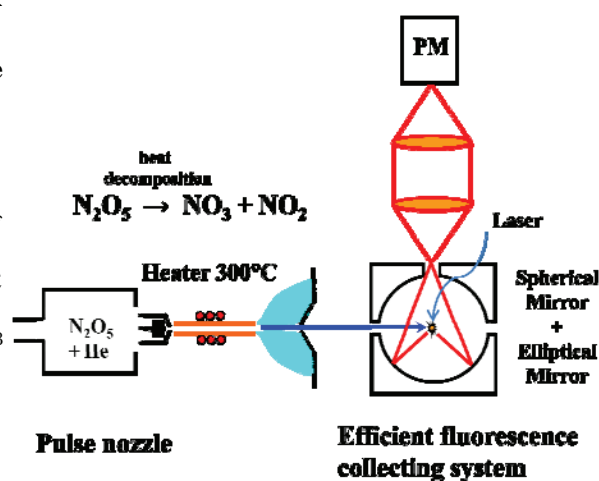


図 1. 実験配置図 (分子線と集光システム部分)

ドップラー効果による線幅の広がりをなくして、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。図1に真空チャンバー内の概略図を示す。励起分子からの発光は光電子増倍管によって検出して単一光子計数法により測定した。また、レーザー光と分子線が直交する場所には反射集光鏡を設置して検出効率を向上させた。レーザー光の絶対波数は同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンにより $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。

【結果と考察】分子線・レーザー交差法を用いて $\text{NO}_3$ ラジカルの $B^2E_2' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移の0-0バンドについて、回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルの観測に成功した。観測された線幅はおよそ25 MHzであり、これは残留ドップラー幅と考えられる。図2(a)に観測されたスペクトルの全体像( $55 \text{ cm}^{-1}$ )を、図2(b)に一部( $0.1 \text{ cm}^{-1}$ )を拡大したスペクトルを示す。図2(b)の上段が $\text{NO}_3$ ラジカルの $B^2E_2' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移の超高分解能蛍光励起スペクトルで、中段が相対波数校正のための安定化エタロンの透過パターン、下段が絶対波数校正用のヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルである。観測された回転線は非常に複雑ではあるが、強度の大きい150本程度の回転線と、バックグラウンドレベルの2000本程度の回転線からなっており、後者は相互作用によって観測されているものと考えられ、 $B^2E_2'$ 状態の $v=0$ において、回転構造が非常に複雑になっていることを示すものである。現在、絶対波数精度の高さを有効に活用してスペクトル線の帰属を行いつつある。また、小さな磁場でもZeeman分裂が観測されることが期待できるため、回転量子数の帰属を確実にを行うために、電磁石と取り付けて外部磁場によるスペクトルの変化の測定を行う予定で、励起状態における相互作用についての知見を得ることが期待される。

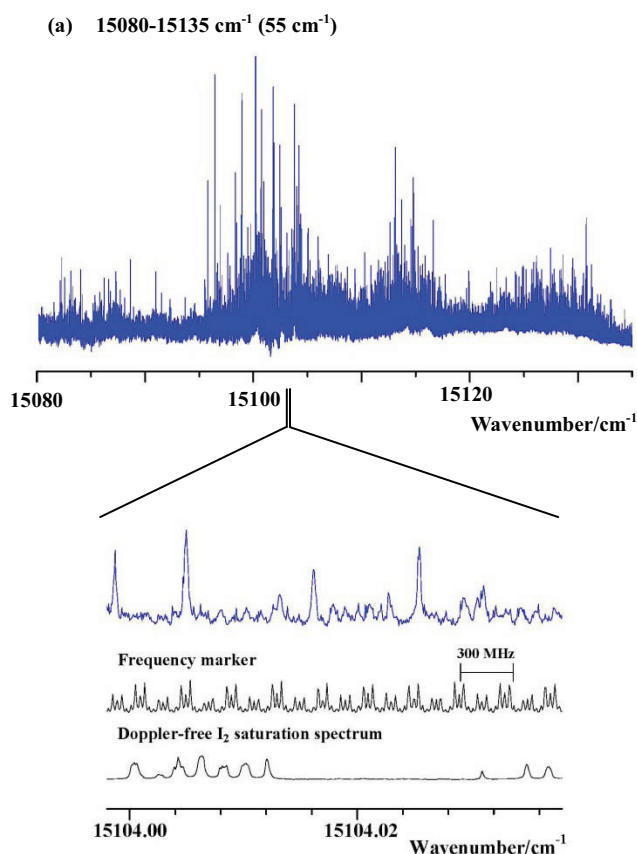


図2. 観測された超高分解能蛍光励起スペクトル

#### References:

- [1] T. Ishiwata, I. Fujiwara, Y. Naruge, K. Obi, and I. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **87**, 1349 (1983).
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 297 (1996).
- [3] K. Kawaguchi, E. Hirota, T. Ishiwata, and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990).