

3P007

硝酸ラジカル NO_3 の $B-X$ 遷移の超高分解能レーザー分光と磁場効果

(神戸大院・理¹、京都大院・理²、広島市立大院・情報³、総研大⁴)

○多田 康平¹、笠原 俊二¹、馬場 正昭²、石渡 孝³、廣田 榮治⁴

【序】硝酸ラジカル(NO_3)は大気化学において重要な反応中間体である。太陽光によって分解されるため昼間には大気中には存在していないが、夜間には大気中に存在しており、夜間の大気中でのラジカル反応において重要な役割を担っている[1]。電子基底状態から第二電子励起状態への遷移である $B^2E'-X^2A_2'$ 遷移は光学許容遷移であり、可視領域に強度の大きな吸収帯として観測される。中でも $B-X$ 遷移 0-0 バンドは最も強度の大きな吸収帯として 662 nm 付近に観測され、大気中での NO_3 の検出に用いられている。この $B-X$ 遷移 0-0 バンドは、過去に高分解能蛍光励起スペクトル(分解能 200 MHz)の測定がなされているものの、スペクトルの複雑さゆえに回転線の帰属はなされていない[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の高い超高分解能レーザー分光を行い、回転線まで分離した蛍光励起スペクトルの観測を行った。同時に測定したヨウ素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、観測された回転線の絶対波数を $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。分解能の高さと絶対波数精度の高さから、基底状態の分子定数をもとに回転線の帰属を試みた。さらに帰属を確実にすることを目的として、外部磁場を印加して回転線の Zeeman 分裂の観測を行った。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー(Spectra-Physics Verdi-V10)励起の単一モード波長可変色素リングレーザー(Coherent CR699-29、色素 DCM、線幅 1 MHz)を用いた。 $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ において N_2O_5 蒸気を He ガスと混合し、パルスノズル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($\phi 1 \text{ mm}$ 、長さ 20 mm)を取り付け、約 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱することで、 N_2O_5 の熱分解： $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ によって NO_3 ラジカルを得た。生成した NO_3 はスキマー($\phi 1 \text{ mm}$)およびスリット(幅 1 mm)に通すことで並進方向の揃った分子線とした。単一モードレーザー光と分子線を直交させることでドップラー効果によるスペクトル線の広がりを小さくし、回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡をレーザー光と分子線が直交する場所に設置し、励起分子からの発光の検出効率を高め、光電子増倍管で検出し、単一光子計数法で測定した(図 1)。同時に測定したヨウ素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、レーザー光の絶

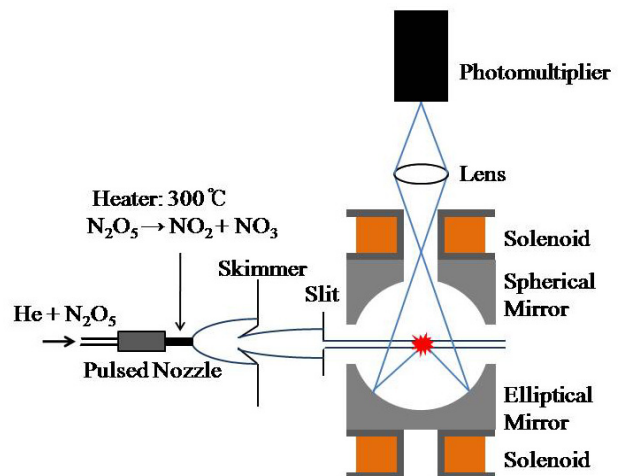


図 1. 実験装置の概略図

対波数を $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。また、高輝度反射集光鏡の上下にソレノイドを設置してヘルムホルツコイルとし、磁場を最大 75 Gauss までかけられるようにした。このヘルムホルツコイルを用いることにより、 σ -pump ($H \perp E$)および π -pump ($H \parallel E$)での Zeeman スペクトルの観測を行った。

【結果と考察】分子線・レーザー交差法により、 NO_3 ラジカルの $B-X$ 遷移 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。観測されたスペクトルの全体像(15080-15135 cm^{-1})を図 2 に示す。観測されたスペクトルは、強度の大きい 150 本程度の回転線とバックグラウンドに存在する 2000 本程度の小さな回転線からなり、非常に複雑であった。報告されている基底状態の回転定数[3]より計算した X^2A_2' 状態のエネルギー準位から Combination Difference 法により帰属を試みた。その結果 $v''=0, K''=0, N''=1$ の F_1-F_2 分裂: 0.0247 cm^{-1} と間隔が一致する回転線の組をいくつか見出した。これらの回転線について、 σ -pump ($H \perp E$)および π -pump ($H \parallel E$)での Zeeman スペクトルの測定を行った。そのうちのひとつである 15100.19-15100.24 cm^{-1} の Zeeman スペクトルを図 3 に示す。このような Zeeman パターンを示す回転線の組をいくつか見出した。現在さらに多くの回転線について Zeeman スペクトルの観測を進めており、Combination Difference 法と併せて回転線の帰属を試みている。一部の回転線の帰属から、 B 状態での実効的な回転定数を見積もることができた。今後さらに多くの回転線の帰属を行うことで、 B 状態における詳細な分子定数が決定され、さらに、状態間相互作用についての知見が得られると期待される。

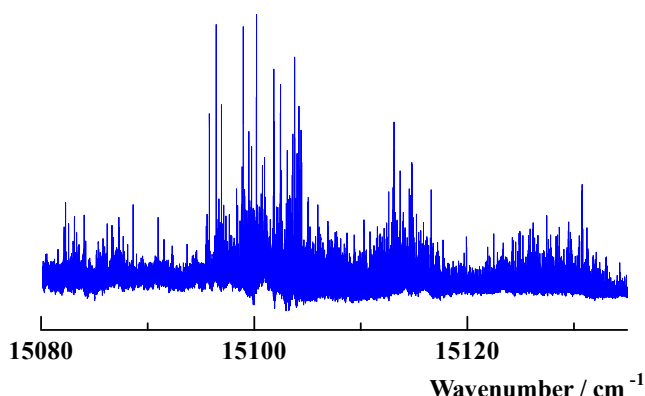


図 2. 観測された超高分解能蛍光励起スペクトルの全体像

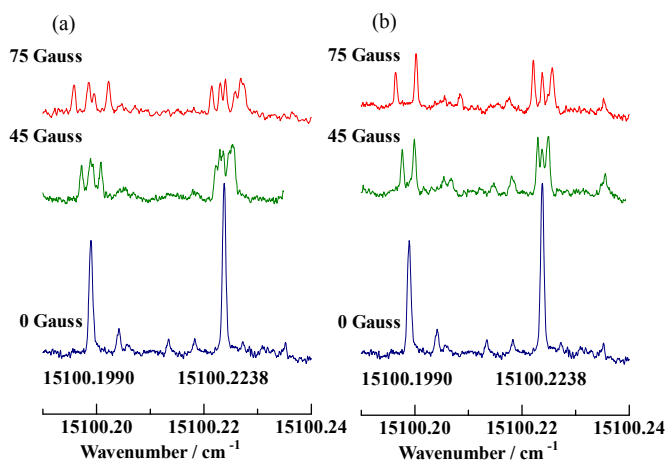


図 3. 15100.19-15100.24 cm^{-1} の Zeeman スペクトル

- (a) σ -pump ($H \perp E$)での Zeeman スペクトル
- (b) π -pump ($H \parallel E$)での Zeeman スペクトル

【References】

- [1] R. P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, *Atmos. Environ.* Vol. 25A, No.1, 1-203 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 297 (1996)
- [3] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.* **231**, 193 (1998)