

分子線・磁場効果を併用した NO₃ ラジカルの超高分解能レーザー分光

(神戸大院理¹、神戸大理²、神戸大分子フォト³、京都大院理⁴、広島市大院情報⁵、総研大⁶)
 多田 康平¹、柏原 航²、笠原 俊二³、馬場 正昭⁴、石渡 孝⁵、廣田 榮治⁶

 Ultrahigh-resolution Laser Spectroscopy of NO₃ Radical
 by Using Molecular Beam and Magnetic Effect

(Kobe Univ.^{1,2,3}, Kyoto Univ.⁴, Hiroshima City Univ.⁵, The Graduate Univ. for Advanced Studies⁶)
 Kohei Tada¹, Wataru Kashihara², Shunji Kasahara³, Masaaki Baba⁴, Takashi Ishiwata⁵, Eizi Hirota⁶

【序】硝酸ラジカル(NO₃)は夜間の大気中の化学反応において重要な反応中間体であり、種々の化学種との反応について多くの研究がなされてきた[1]。また、NO₃の電子基底状態 X^2A_2' の近傍には電子励起状態 A^2E' 、 B^2E' が存在し、これらは互いに相互作用することができることから、NO₃ は非直線多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のモデル分子としても注目されている。特に B 状態は NO₃ の分子内相互作用の鍵となる電子状態と考えられている。 $B-X$ 遷移は光学許容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にも関わらず、スペクトルは複雑で未だに回転解析の成功例はなく、そのため、 B 状態については相互作用の解明が進んでいない[2]。本研究では、NO₃ の B 状態について詳細な知見を得ることを目的として、 $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されているバンド (~662 nm) の超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。また外部磁場による回転線のゼーマン分裂も観測した。電子振動基底状態の分光定数[3]を用いた combination difference 法と回転線のゼーマン分裂のパターンから励起状態についての知見が得られたので報告する。

【実験】光源には Nd³⁺:YVO₄ レーザー (Coherent, 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°Cにおいて N₂O₅ 蒸気と He を混合させ、パルスノズル (φ0.8 mm) から高真空チャンバー内に噴出させた。図1に、真空チャンバー内の実験配置の概略図を示す。パルスノズル直下に設置したヒーター (φ1 mm, 長さ 20 mm) で混合気体を約 300°Cまで加熱して、N₂O₅ の熱分解反応: N₂O₅ → NO₃ + NO₂ によって NO₃ を生成した。その後スキマー (φ1 mm) とスリット (幅 1 mm) に通して並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光を直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑えながら蛍光強度を測定することで超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。同時に観測したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルとエタロンの透過パターンから、観測した NO₃ の回転線の絶対波数を 0.0001 cm⁻¹ の精度で決定した。さらに電磁石を自作して、回転線

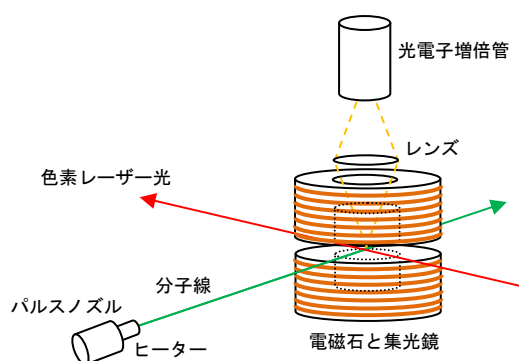


図1. 実験配置の概略図。但しスキマーとスリットは描いていない。磁力線の向きは上下方向である。

のゼーマン分裂を観測した。印加した磁場の大きさの最大値は 510 G である。

【結果と考察】NO₃の $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されている領域 (15070 – 15145 cm⁻¹) について超高分解能蛍光励起スペクトルを観測したところ、電子振動基底状態の ($K''=0, N''=1$) のスピン回転分裂 0.0247 cm⁻¹ に間隔が一致する強度の大きな回転線の組が多数見出された。(基底状態は Hund's coupling case (b) で扱う。この場合、 N は全角運動量 J から電子スピン角運動量 S を除いたもの、また、 K は N の分子固定座標 c 軸への射影である。) 励起状態を Hund's coupling case (a) で扱えば $B-X$ 遷移の遷移選択則は $\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ となるので、この間隔 0.0247 cm⁻¹ の回転線の組は、(²E'_{3/2}, $J' = 1.5$) ← ($K'' = 0, N'' = 1$)、または (²E'_{1/2}, $J' = 1.5$) ← ($K'' = 0, N'' = 1$)、または (²E'_{1/2}, $J' = 0.5$) ← ($K'' = 0, N'' = 1$) の 3 種類の遷移が考えられる。間隔 0.0247 cm⁻¹ の回転線の組のゼーマン分裂の観測を行ったところ、ゼーマン分裂のパターンから、これら 3 種類の遷移を明確に区別することができた。その一例として、15100.2 cm⁻¹ 付近に存在する組のゼーマン分裂を図 2 に示す。このゼーマン分裂は σ -pump ($H \perp E$) の条件で観測したため、選択則は $\Delta M_J = \pm 1$ である。15100.1990 cm⁻¹ に存在する回転線は 4 本に、15100.2238 cm⁻¹ に存在する回転線は 6 本に、それぞれ分裂した。このようなゼーマン分裂の様子から、この回転線の組は (²E'_{3/2}, $J' = 1.5$) への遷移であると明確に帰属できた。このようにして、観測領域における振電バンドの分布を明らかにすることができた。現在、文献[4,5]を参考にゼーマン分裂の詳細な解析を進めており、基底状態および励起状態の磁気的なパラメータを決定しつつある。加えて、別のアプローチとして基底状態の combination difference を利用しての回転線の帰属も試みている。本実験の絶対波数精度の高さを有効に活用し、遷移選択則 $\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ を考慮して、200 本以上の回転線の帰属に成功した。解析の結果、励起状態の実効的な分子定数を決定することができた。

【参考文献】

- [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.*, **25A**, 1 – 203 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 297 – 302 (1996)
- [3] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.*, **231**, 193 – 198 (1998)
- [4] Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **81**, 122 – 135 (1984)
- [5] E. Hirota, *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, Springer-Verlag (1985)

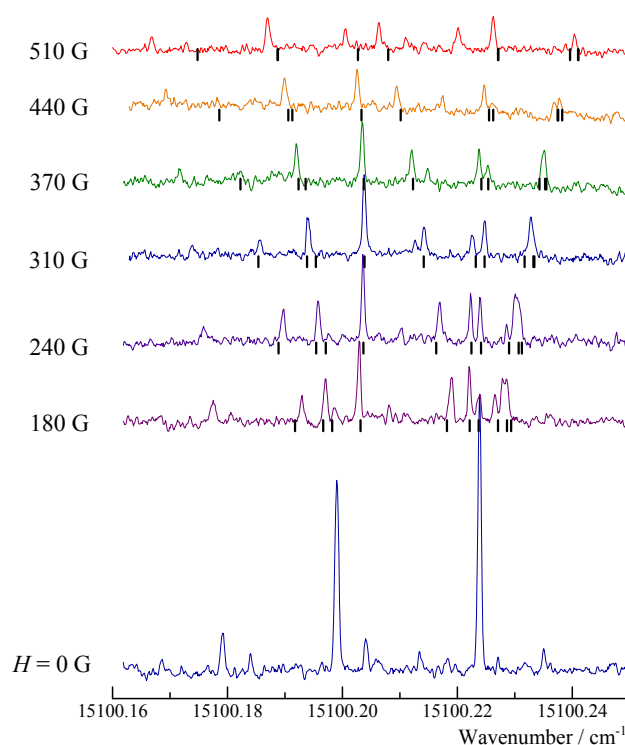


図 2. 15100.2 cm⁻¹ 付近に存在する回転線のゼーマン分裂(σ -pump)。黒い線は、解析の結果ゼーマン分裂の成分が現れる位置を示す。