

硝酸ラジカルの $B-X$ 電子遷移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、高篠 豪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 the $B-X$ Electronic Transition of Nitrate Radical

(Kobe Univ.^{1,2,3}, Kyoto Univ.⁴, Hiroshima City Univ.⁵, The Graduate Univ. for Advanced Studies⁶)

○K. Tada¹, W. Kashihara², T. Takashino², S. Kasahara³, M. Baba⁴, T. Ishiwata⁵, and E. Hirota⁶

【序】硝酸ラジカル (NO_3) は夜間の大気中の化学反応において重要な反応中間体として知られ、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、 NO_3 は電子基底状態 X^2A_2' の近傍に2個の電子励起状態 A^2E' 、 B^2E' が存在する。これら3個の電子状態は特定の振動モードを介して相互作用が可能であるため、 NO_3 は非直線多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のためのモデル分子として注目され、高分解能分光研究が盛んに行われている。 X 状態および A 状態については、高分解能スペクトルの観測および解析から相互作用についての知見が得られている。その一方で B 状態については、観測されるスペクトルの複雑さゆえにスペクトルの解析は困難であった[2]。昨年度の本討論会において、我々は、 $^{14}\text{NO}_3$ の $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドと帰属されている 662 nm 吸収帯の超高分解能蛍光励起スペクトルとその磁場効果の観測から、一部の回転線を明確に帰属できたことを報告した[3]。本年度は、 $^{14}\text{NO}_3$ の 662 nm 吸収帯の解析結果から状態間相互作用について議論する。また、窒素原子を同位体置換した $^{15}\text{NO}_3$ についても、662 nm 吸収帯の一部の超高分解能蛍光励起スペクトルと磁場効果を観測したので併せて報告する。

【実験】光源には Nd: 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) を用いた。 -5°C において $^{14}\text{N}_2\text{O}_5$ 蒸気と He を混合し、パルスノズルから高真空チャンバー内に噴出させた。パルスノズル直下に設置したヒーターで混合気体を約 300°C まで加熱して、 N_2O_5 の熱分解反応： $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ によって NO_3 を得た。その後、スキマーとスリットに通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。分子線と色素レーザー光を直交させて気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、回転線まで分離された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 NO_3 のスペクトルの絶対波数を 0.0001 cm^{-1} の精度で決定した。さらに自作した電磁石を用いて、最大 360 G までのゼーマン効果についても観測した。 $^{15}\text{NO}_3$ については、 $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$ を試料に用い、 $^{14}\text{NO}_3$ と同様の実験を行った。

【結果と考察】 $^{14}\text{NO}_3$ については、 $15070-15145 \text{ cm}^{-1}$ の領域について、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測したスペクトル中には約 0.0246 cm^{-1} の間隔で組となっている強度

の大きな回転線が 20 組以上見出された。この間隔は、電子振動基底状態の ($k'' = 0, N'' = 1, J'' = 0.5$ and 1.5) のスピン回転分裂の大きさに一致する[4]。B-X 遷移の遷移選択則 $\Delta k = +1, \Delta J = 0, \pm 1$ を考慮すると、($k'' = 0, N'' = 1$) から遷移可能な回転準位は、(${}^2E'_{3/2}, J' = 1.5$)、(${}^2E'_{1/2}, J' = 0.5$)、(${}^2E'_{1/2}, J' = 1.5$) の 3 種類が考えられる。間隔約 0.0246 cm^{-1} の回転線の組のゼーマン分裂の観測から、これら 3 種類の遷移を明確に区別することができた。同時に、基底状態の電子スピンの g 値は $g_S = 2.0215(4)$ と決定された。この値は、Curl の関係式[5]から予想される値： 2.0202 と一致することが分かった。現在のところ、 $15070 - 15145 \text{ cm}^{-1}$ の領域に、 ${}^2E'_{3/2}$ への遷移を 7 組、 ${}^2E'_{1/2}$ への遷移を 15 組見出すことができた。最近報告された A 状態のオリジンおよび基準振動の波数[6]から、高振動励起した A 電子状態の E'-type 振電状態は、観測領域に 10-15 組程度存在すると見積もられる。それぞれがスピン軌道相互作用で ${}^2E'_{3/2}$ と ${}^2E'_{1/2}$ に分裂したとすると、それらの個数は、帰属した遷移の個数におおよそ対応する。したがって ${}^{14}\text{NO}_3$ の 662 nm 吸収帯の複雑な回転構造は、主に、 a_2'' 対称振動モードを介した A 状態との振電相互作用によるものと考えられる。

${}^{15}\text{NO}_3$ については、 $15095 - 15102 \text{ cm}^{-1}$ の領域について超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測したスペクトルの全体像を図 1 (a) に、一部 (0.2 cm^{-1}) を拡大したものを図 1 (b) に示す。図 1 (b) 中に矢印 (\leftrightarrow) で示した $15097.2389 \text{ cm}^{-1}$ と $15097.2637 \text{ cm}^{-1}$ の回転線の組や、 $15097.3190 \text{ cm}^{-1}$ と $15097.3436 \text{ cm}^{-1}$ の組のように、約 0.0248 cm^{-1} の間隔を持つ強度の大きな回転線の組が観測領域に複数見出された。これらの組について最大 360 G までのゼーマン分裂も観測した。現在、観測したゼーマン分裂を手がかりに、回転線の帰属を試みている。

【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 (1991).
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 297 (1996).
- [3] 多田康平、柏原航、笠原俊二、馬場正昭、石渡孝、廣田榮治、第 6 回分子科学討論会、2A19 (2012).
- [4] R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, 10 (2013).
- [5] R. F. Curl, *Mol. Phys.*, **9**, 585 (1965).
- [6] T. J. Codd, M.-W. Chen, M. Roudjane, and T. A. Miller, *67th OSU International Symposium*, TI01 (2012).

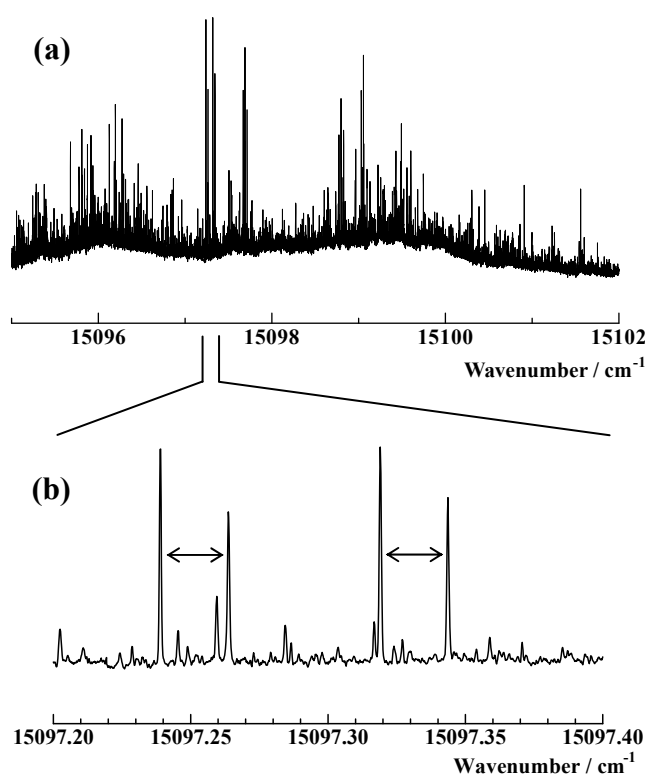


図 1. ${}^{15}\text{NO}_3$ の超高分解能蛍光励起スペクトル。(a) $15095 - 15102 \text{ cm}^{-1}$ の蛍光励起スペクトル。(b) スペクトルの一部 (0.2 cm^{-1})。間隔約 0.0248 cm^{-1} の回転線の組を矢印 (\leftrightarrow) で示している。