

NO₃ ラジカル B-X 遷移 0-0 バンドにおける磁場効果

(神戸大分子フォト¹、神戸大理²、神戸大院理³、広島市大院情報⁴、総研大⁵)
 笠原俊二¹、柏原航²、多田康平³、寺元加音²、高篠豪²、石渡孝⁴、廣田榮治⁵

Zeeman effect of 0-0 band of NO₃ B-X transition

(Kobe Univ. ^{1,2,3}, Hiroshima City Univ. ⁴, The Graduate Univ. for Adv. Studies ⁵)

S. Kasahara¹, W. Kashihara², K. Tada³, K. Teramoto², T. Takashino², T. Ishiwata⁴, and E. Hirota⁵

【序】硝酸ラジカル (NO₃) 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、NO₃ ラジカルについては多くの研究が行われてきた。特に、電子遷移である $B^2E_2' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移は光学許容遷移で、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 NO₃ の検出に使われている。この B-X 遷移については過去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]。我々は分子線と単一モードレーザーを用いてサブドップラー分光を行い、さらに高分解能でのスペクトル (分解能 数 MHz) による測定を行い、精度の高い測定値から帰属を試みた。しかし、予想されるよりも数多くの回転線を見出したものの、帰属には至らなかった。そこで、電磁石を装置に組み込んで磁場によるスペクトル変化 (Zeeman 分裂) を観測することにより幾つかの分裂パターンを見出し、その分裂の様子から基底状態 $X^2A_2'(J'' = 0.5 \text{ および } 1.5)$ 準位からの遷移を初めて帰属することに成功した[3]。予想される回転遷移の組は 3 組であるのに対し、観測された回転遷移の組は 20 組以上と非常に複雑であった。本研究では、個々の遷移の組に対して Zeeman 分裂の違いを詳細に観測するために、電磁石を改良してさらに詳細な研究を行った。

【実験】光源には Nd³⁺:YVO₄ 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、線幅: 1 MHz) を用いた。-5 において N₂O₅ 蒸気を He ガス (0.8 bar) と混合させて、パルスノズルから差動排気型チャンバーに噴出させた。ノズル直下で約 300 K に加熱して、N₂O₅ の熱分解により NO₃ ラジカルを得た。生成した

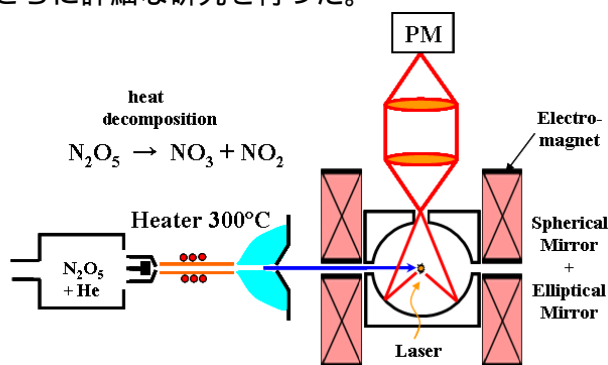


図 1. 実験配置図 (分子線と集光システム部)

NO₃ ラジカルはスキマーとスリットに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。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。さらに、集光鏡を包むように水冷のヘル

ムホルツコイルを設置して最大510 Gauss まで磁場を印加できるようにした。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】これまでに分子線・レーザー交差法を用いて高分解能スペクトルを観測した NO_3 $B \leftarrow X$ 遷移の 0-0 バンド [$15070 - 15145 \text{ cm}^{-1}$] のうち、基底状態 $X^2A_2'(J'' = 0.5$ および $1.5)$ 準位からの遷移に相当するエネルギー差： 0.0246 cm^{-1} を持つ二本の回転線の組について、310 Gauss までの Zeeman 分裂を観測した。解析の結果、観測された Zeeman 分裂のパターンから 3 種類の遷移： $B^2E'_{3/2}(J' = 1.5)$, $B^2E'_{1/2}(J' = 1.5)$, $B^2E'_{1/2}(J' = 0.5)$ への遷移を明確に区別できた。その一例として 15130.75 cm^{-1} 付近に観測された組の Zeeman 分裂の磁場による変化を図 2 に示す。 σ -pump (レーザー光の偏光と磁場が垂直) での選択則は $\Delta M_J = \pm 1$ 、 π -pump (レーザー光の偏光と磁場が平行) での選択則は $\Delta M_J = 0$ であるため、このような分裂パターンとなる。また、300 G 付近で Zeeman 分裂の様子に異常が見られるのは、近傍の他の回転準位との相互作用によるものと考えられる。 $B^2E'_{1/2}(J' = 0.5)$ への遷移を 15 組、 $B^2E'_{3/2}(J' = 1.5)$ への遷移を 7 組見出し、これらを近傍の状態との相互作用によるものと考察した。また、それぞれに小さなエネルギーシフトや分裂などの異常も観測され、これらの情報から個々の相互作用に関する知見を得ることを試みている。さらに、最近観測された $^{15}\text{NO}_3$ の磁場効果についても併せて考察する。

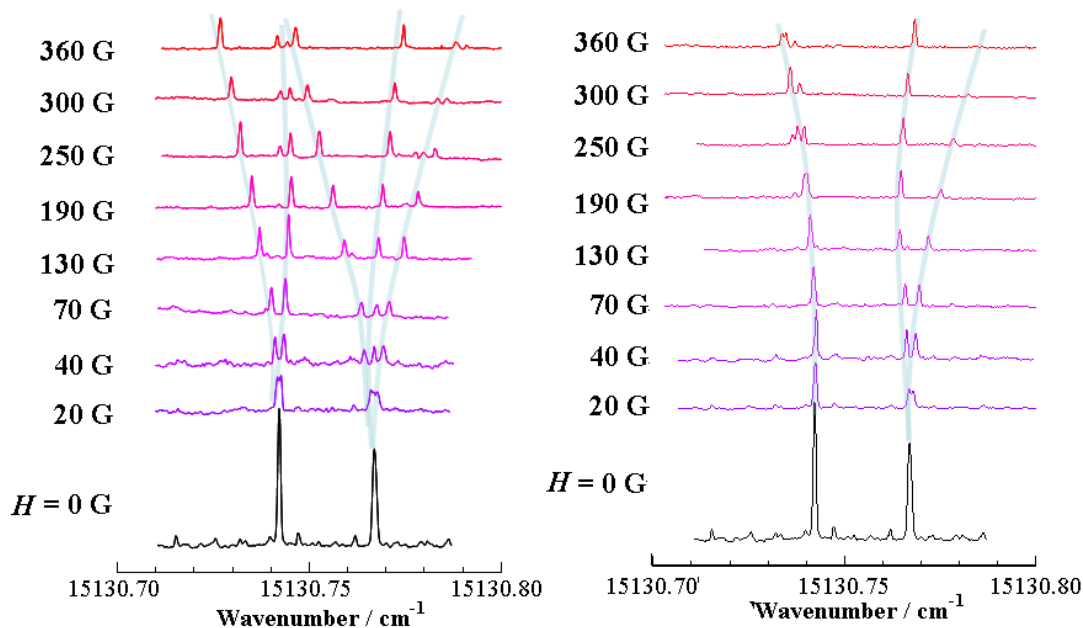


図 2. 観測された Zeeman 分裂の磁場による変化。(0 磁場での分裂： 0.0246 cm^{-1})
 左： σ -pump (レーザーの偏光方向 \perp 磁場) 右： π -pump (レーザーの偏光方向 \parallel 磁場)

【References】

- [1] R. P. Wayne *et al.*, *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] 多田康平ら、第 7 回分子科学討論会(2012)
- [4] R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, 10 (2013)