

$^{15}\text{NO}_3$  ラジカル  $B - X$  遷移の高分解能レーザー分光(神戸大院理<sup>1</sup>、神戸大理<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>、広島市大院情報<sup>4</sup>、総研大<sup>5</sup>)○多田 康平<sup>1</sup>、寺元 加音<sup>2</sup>、松原 瞳<sup>2</sup>、笠原 俊二<sup>3</sup>、石渡 孝<sup>4</sup>、廣田 榮治<sup>5</sup>High-resolution laser spectroscopy of the  $B - X$  transition of  $^{15}\text{NO}_3$  radical(Kobe University<sup>1,2,3</sup>, Hiroshima City University<sup>4</sup>, The Graduate University for Advanced Studies<sup>5</sup>)○K. Tada<sup>1</sup>, K. Teramoto<sup>2</sup>, H. Matsubara<sup>2</sup>, S. Kasahara<sup>3</sup>, T. Ishiwata<sup>4</sup>, and E. Hirota<sup>5</sup>

【序】硝酸ラジカル ( $\text{NO}_3$ ) は、電子基底状態  $X^2A_2'$  から約 2 eV の範囲に 2 個の電子励起状態  $A^2E'$ 、 $B^2E'$  が存在する。これら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、 $\text{NO}_3$  は多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のモデル系として、分光研究が盛んに行われている。我々は、可視領域に存在する光学許容な  $B^2E' - X^2A_2'$  遷移に注目し、回転線まで分離した高分解能スペクトルの観測とその解析から、 $B^2E'$  状態における相互作用の解明を試みている[1]。本研究では、窒素を同位体置換した  $^{15}\text{NO}_3$  について、 $B - X$  遷移 0 - 0 バンドの高分解能レーザー分光を行ったので報告する。

【実験】光源には、Nd: YVO<sub>4</sub> 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  $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$  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した。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、 $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$  の熱分解反応： $^{15}\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow ^{15}\text{NO}_3 + ^{15}\text{NO}_2$  により、分子ジェット中に  $^{15}\text{NO}_3$  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とした。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蛍光励起スペクトルを観測した。観測した  $^{15}\text{NO}_3$  のスペクトルの絶対波数を 0.0001  $\text{cm}^{-1}$  の精度で校正した。さらに、回転線の確実な帰属のために、自作した電磁石を用いて最大 360 G までのゼーマン効果も観測した。

【結果と考察】15080 - 15103  $\text{cm}^{-1}$  の領域について、回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルを観測した(図 1)。強度の大きな回転線が観測領域の高波数側に見出されるとともに、バックグラウンドレベルに多数の小さな回転線も見出された。観測したスペクトル中に、約 0.0248  $\text{cm}^{-1}$  の間隔をもつ強度の大きな回転線の組を多数見出した。この間隔は、 $X^2A_2'$  ( $v=0$ ,  $k=0$ ,  $N=1$ ,  $J=0.5$  and 1.5) 準位のスピン回転分裂の大きさに一致する[2]。ここに、 $X^2A_2'$  状態は Hund's case (b) で扱い、 $J$  は全角運動量量子数、 $N$  は電子スピンを除いた全角運動量量子数 ( $N = J - S$ )、 $k$  は  $N$  の分子固定座標  $z$  軸への射影を表す。このような回転線の組の例として、15097.7  $\text{cm}^{-1}$  付近に存在する回転線の組と、その磁場効果を図 2 に示す。外部磁場がないとき (図 2 最上段)、矢印 ( $\leftrightarrow$ ) で示すように回転線の組が見出された。磁力線とレーザー偏光が垂直な  $\sigma$ -pump の条件で磁場効果を観測すると、回転線の組で低波数側のものは 2 本、高波数側のものは 3 本に分裂した。このゼーマン分裂から、図 2 に示す回転線の組をいずれも

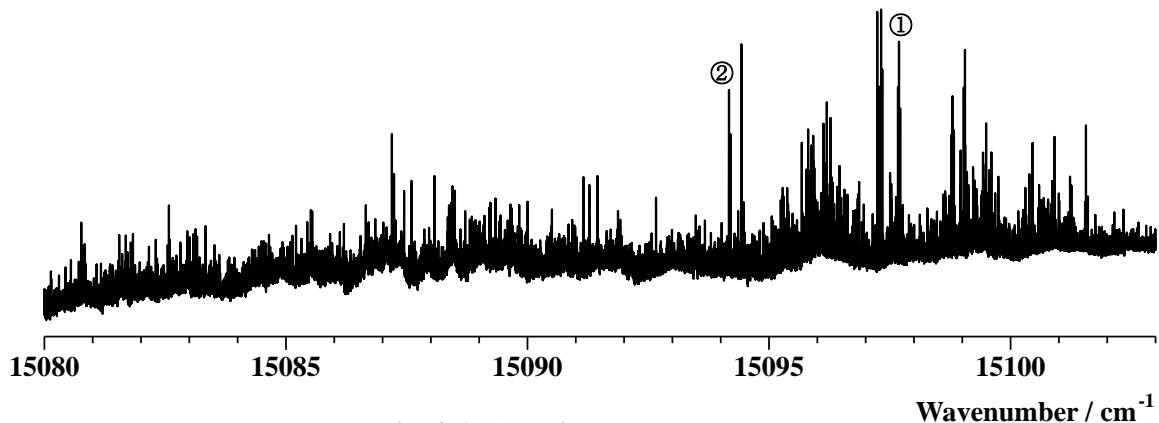


図 1.  $^{15}\text{NO}_3$  の高分解能蛍光励起スペクトル (15080 – 15103  $\text{cm}^{-1}$ )

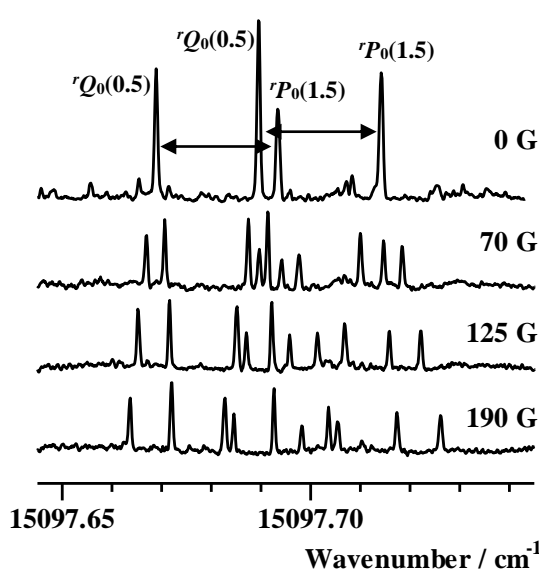


図 2. 15097.7  $\text{cm}^{-1}$  付近 (図 1 中①の位置) の回転線と磁場効果 ( $\sigma$ -pump)。間隔 0.0248  $\text{cm}^{-1}$  の回転線の組を矢印 ( $\leftrightarrow$ ) で表す。

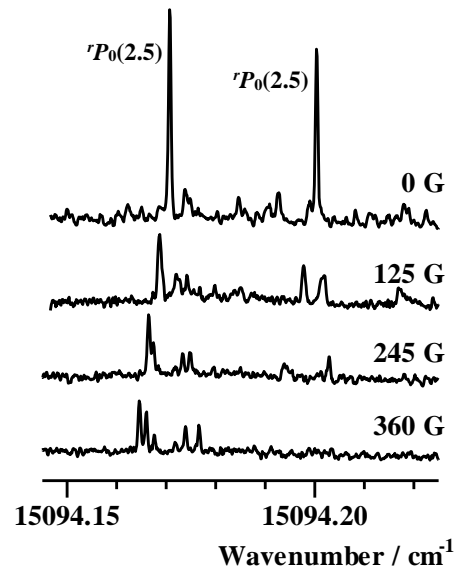


図 3. 15094.2  $\text{cm}^{-1}$  付近 (図 1 中②の位置) の回転線と、その磁場効果 ( $\sigma$ -pump)。

$^2E'_{1/2} \leftarrow X^2A_2'$  遷移の  ${}^rQ_0(0.5)$ 、 ${}^rP_0(1.5)$  と帰属した。(回転線は  ${}^{\Delta k}\Delta J_k(J')$  と命名した。) 図 3 に、15094.2  $\text{cm}^{-1}$  付近に存在する強度の大きな回転線と、その磁場効果を示す。これらの回転線は基底状態の combination difference から  ${}^rP_0(2.5)$  と帰属された。さらに、図 3 の回転線は  $\sigma$ -pump で M 字型のゼーマン分裂を示し、このパターンは  ${}^rP_0(2.5)$  という帰属を支持するものとなった。このように、基底状態の combination difference とゼーマン分裂の観測を併せて、回転線を確実に帰属した。図 2、図 3 に示したように、同じ帰属の回転線が複数、密集して見出された。これは周囲の振電状態が  $B^2E'$  ( $v=0$ ) 状態と相互作用することで、光学許容な  $B-X$  遷移から遷移強度を借りて現れたためと考えられる。摂動論によれば、相互作用する準位間のエネルギー差が大きいほど、相互作用の大きさは小さくなる。これを intensity borrowing にあてはめると、無摂動での遷移エネルギーからエネルギー的に離れるほど、周囲の振電状態の遷移強度は小さくなることを意味する。そこで、同じ帰属の回転線の強度で重み付け平均をとった遷移エネルギーが、deperturbation された遷移エネルギーであると仮定した。現在  $k''=0$  からの遷移だけでなく  $|k''| \leq 6$  からの遷移も帰属し、上述の仮定の下で回転解析を試みている。

【References】 [1] 多田ら、第 7 回分子科学討論会、1A19 (2013)。 [2] R. Fujimori, *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, 10 (2013).