

1A09

$^{14}\text{NO}_3$ ラジカル $B-X$ 遷移の高分解能レーザー分光

～振動励起状態の観測～

(神戸大分子フォト¹、神戸大院理²、神戸大理³、広島市大院情報⁴、総研大⁵)

○笠原俊二¹、多田康平²、高篠豪³、石渡孝⁴、廣田榮治⁵

High-resolution laser spectroscopy of the $B-X$ transition of $^{14}\text{NO}_3$ radical

(Kobe Univ. ^{1,2,3}, Hiroshima City Univ. ⁴, The Graduate Univ. for Adv. Studies⁵)

○S. Kasahara¹, K. Tada², T. Takashino³, T. Ishiwata⁴, and E. Hirota⁵

【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。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、 NO_3 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 $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 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 NO_3 の検出に使われている。最近、588 nm 付近で観測される光分解反応がローミング機構によることが考察され[2]、 NO_3 は理論化学の観点からも興味深い系となっている。最近、我々は 662 nm に観測される $B \leftarrow X$ 遷移の 0-0 バンドについて、分子線と単一モードレーザーを用いたサブドップラー分光により高分解能スペクトル (分解能 数 MHz) の測定を行った。回転線まで分離したスペクトルが得られたものの、帰属は非常に困難であったため、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 $X^2A_2'(J'' = 0.5$ 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]。本研究では、625 nm 付近の B 状態の振動励起状態への遷移について同様に高分解能スペクトルと Zeeman 分裂を観測したので、0-0 バンドの観測結果と併せて報告する。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Coherent Verdi-V10) 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°C において N_2O_5 蒸気を He ガス (1 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°C に加熱して、 N_2O_5 の熱分解により NO_3 ラジカルを得た。生成した NO_3 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、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。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】分子線・レーザー交差法を用いて観測した $^{14}\text{NO}_3$ $B \leftarrow X$ 遷移の 0-0 バンドの高分解能スペクトルを図 1 に示す。

[15070–15145 cm^{-1}] このうち、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、360 Gauss までの Zeeman 分裂を観測した結果、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。帰属されたこれらの遷移を図 1 中に矢印で示す。本来、これらの遷移は 1 組ずつ観測されると予測されるが、 $B^2E'_{1/2}(J'=0.5)$ 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。

さらに、振動励起状態についても観測を進めた。625 nm 付近に観測される振電バンドは、複数のバンドが重なっており[4]、強度の大きな 16050 cm^{-1} 付近のバンド ($0+950 \text{ cm}^{-1}$) と、15870 cm^{-1} 付近のバンド ($0+770 \text{ cm}^{-1}$) を中心に、15860–16055 cm^{-1} の範囲で、幾つかの領域について高分解能スペクトルを観測した。このうち、15870–15873 cm^{-1} で観測されたスペクトル ($0+770 \text{ cm}^{-1}$ バンド) を図 2 に示す。上段は $^{14}\text{N}_2\text{O}_5$ の熱分解によるスペクトル、下

段は $^{14}\text{NO}_2$ のみのスペクトルである。0-0 バンドと同様に、 $X^2A_2'(J''=0.5$ および 1.5) からの遷移と考えられる 0.0246 cm^{-1} の間隔で組となっている回転線が複数見出された(図中矢印)。今後は、観測領域を広げるとともに、磁場効果によるスペクトルの変化を測定することで、より詳細な解析を行う予定である。発表では他のバンドの観測結果も併せて報告する。

【References】

- [1] R. P. Wayne *et al.*, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1 (1991).
- [2] M. P. Grubb, M. L. Warter, H. Xiao, S. Maeda, K. Morokuma, and S. W. North, *Science*, **335**, 1075 (2012).
- [3] 多田康平ら、第 7 回分子科学討論会(2013).
- [4] M. Fukushima and T. Ishiwata, *67th International Symposium on Molecular Spectroscopy* (2012).

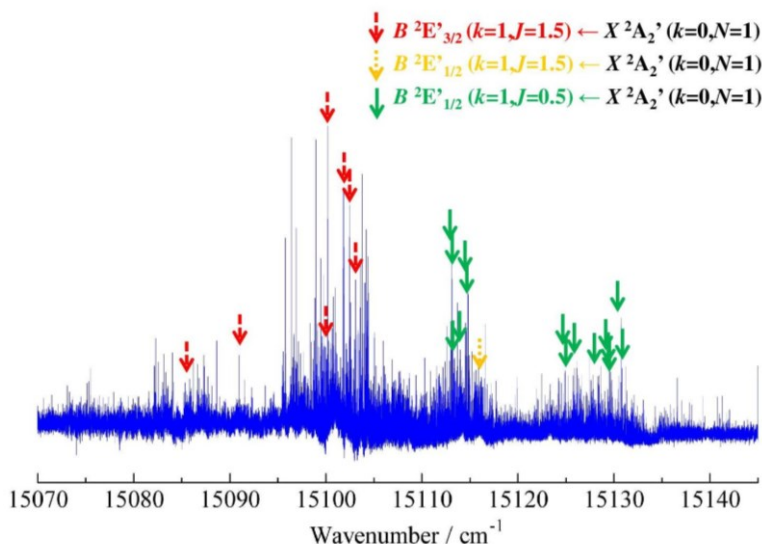


図 1. 観測された 0-0 バンドの高分解能スペクトル：帰属された $X^2A_2'(J''=0.5$ & 1.5) 準位からの遷移を矢印で示す。

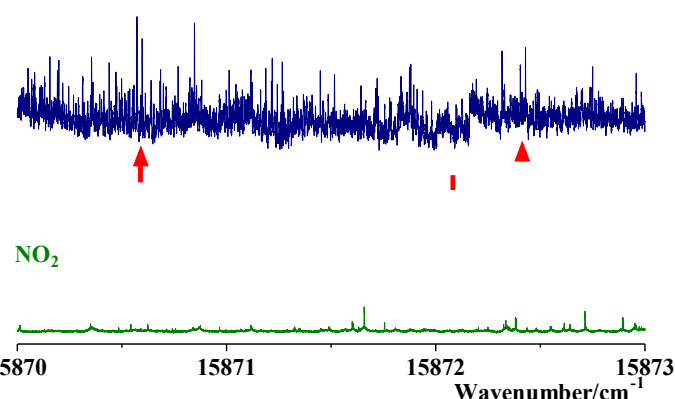


図 2. 625 nm 付近で観測された振電バンドの高分解能スペクトルの一部 (下段： NO_2 のスペクトル)。