

NO₃ および NO₂ の可視領域の高分解能レーザー分光(神戸大分子フォト¹、広島市大院情報²、総研大³)○笠原 俊二¹、多田 康平¹、松原 瞳¹、平田 通啓¹、石渡 孝²、廣田 榮治³High-resolution laser spectroscopy of NO₃ and NO₂ radicals in visible region(Kobe University¹, Hiroshima City University², The Graduate University for Advanced Studies³)○S. Kasahara¹, K. Tada¹, H. Matsubara¹, M. Hirata¹, T. Ishiwata², and E. Hirota³

【序論】硝酸ラジカル (NO₃) には、電子基底状態 X^2A_2' から約 2 eV の範囲に電子励起状態 A^2E'' , B^2E' が存在する。接近したこれら X , A , B の電子状態は互いに相互作用しうることから、NO₃ は状態間相互作用解明のモデルとして注目され、実験・計算の両面から詳細に研究されてきた[1-6]。我々は可視領域に存在する $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移に注目し、高分解能分光研究を進めてきた。15100 cm⁻¹ 付近に存在する $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移 0-0 バンドについては、高分解能蛍光励起スペクトルの観測と解析から相互作用についての知見を得た[7,8]。現在我々は 15860-16050 cm⁻¹ に存在する NO₃ の振動励起 B 状態への遷移について高分解能分光研究を進めており、その実験結果を報告する。NO₃ の $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移の高分解能スペクトルは複雑な回転構造をしており、回転線の帰属は困難である。回転線の帰属が容易なスペクトル観測を目指して、分子線を用いた二重共鳴分光法を試みた。またフローセルを用いた新たな NO₃ の分光システム構築も計画しており、現在は予備実験として NO₂ を用いたドップラーフリー偏光分光法を試みている。講演ではこれらの分光実験の結果も併せて報告したい。

【振動励起 B 状態の蛍光励起スペクトル】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レーザー (Coherent CR699-29、色素 DCM) を用いた。N₂O₅ 蒸気と He を混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴出した。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、N₂O₅ の熱分解反応: N₂O₅ → NO₃ + NO₂ により NO₃ を得た。その後、スキマーとスリット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とを直交させて回転線のドップラー幅を抑え、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測した NO₃ のスペクトルの絶対波数は 0.0001 cm⁻¹ の精度で校正した。また、回転線のゼーマン分裂も観測した。

15860 - 16060 cm⁻¹ の範囲でいくつかの領域について蛍光励起スペクトルを観測した。観測した蛍光励起スペクトルとその磁場効果の一例として、15872.4 cm⁻¹ 付近のものを図 1 に示す。この領域に 0.0243 cm⁻¹ の間隔で組となっている回転線が存在する。この間隔は基底状態 X^2A_2' ($v''=0, k''=0, N''=1, J''=0.5, 1.5$) の微細分裂の大きさと一致

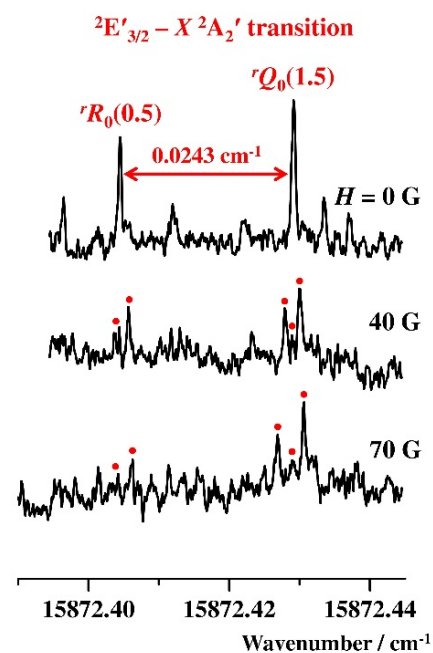


図 1. 蛍光励起スペクトルの一部と磁場効果 ($H \parallel E$)。回転線の帰属は、 ${}^{\Delta k} \Delta J_k (J'')$ 。

する[1]。また、磁場ベクトルとレーザー偏光が平行な条件でゼーマン効果を観測すると、回転線が2本と3本に分裂した。これらの結果から、図1に示した回転線の組は ${}^2E'_{3/2}$ 励起状態の $J'=1.5$ への遷移だと归属できた。このように基底状態の combination differences とゼーマン分裂とを併せて解析を進めている。

【光・光二重共鳴分光法の試み】二重共鳴分光法の一つである蛍光ディップ分光法を分子線と組み合わせることを考え、既に回転線の

帰属がなされている $B {}^2E' \leftarrow X {}^2A_2'$ 遷移 0-0 バンドで二重共鳴スペクトルの観測を試みた。図2に実験配置、図3に実験のスキーム、図4に観測されたスペクトルを示す。まず第一のレーザー光 (周波数 ν_1) を入射し通常の励起スペクトルを観測した (図4 (b))。その後 ν_1 を $15100.2238 \text{ cm}^{-1}$: (${}^2E'_{3/2} (J'=1.5) \leftarrow X {}^2A_2' (v''=0, J''=1.5)$ 遷移) に固定して蛍光強度をモニターした。その状況で、第二のレーザー光を第一のレーザー光より 10 cm 上流に入射して周波数 ν_2 を掃引した (図4 (a))。理想的には下準位 $X {}^2A_2' (v''=0, J''=1.5)$ を共有する遷移が生じたときだけ蛍光強度が減少するので、 $15100.2238 \text{ cm}^{-1}$ で蛍光のディップが観測されるはずだが、実際にはディップは見られなかった。図4 (c) は比較として第一のレーザー光を入射せず、第二のレーザー光だけ入射して ν_2 を掃引して観測した励起スペクトルである。図4 (a) は、(b) の $15100.2238 \text{ cm}^{-1}$ の回転線の高さのバックグラウンドに (c) を足したものにに見える。これは NO_3 の蛍光寿命が約 $300 \mu\text{s}$ と非常に長いために、第二のレーザー光の吸収に起因する蛍光も検出してしまったと解釈できる。(NO_3 が 10 cm 飛行するのにおよそ $300 \mu\text{s}$ かかると見積もられた。) この結果から、図2に示した実験配置では NO_3 の二重共鳴スペクトル観測は困難だと分かった。そこで現在は分子線ではなくガスセルを用いた二重共鳴分光法を計画しており、予備実験として NO_2 のドップラーフリー偏光分光法を試みている。

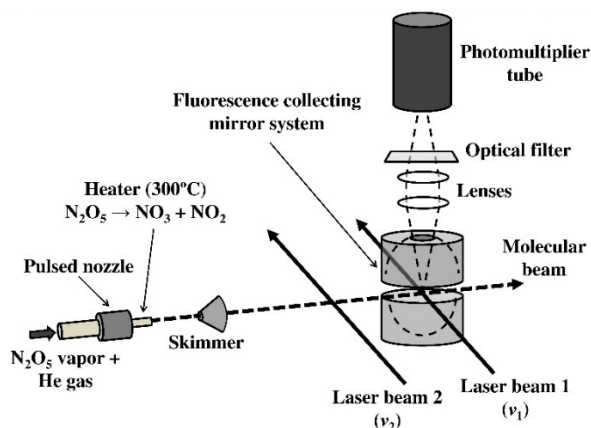


図2. 分子線を用いた蛍光ディップ分光法の実験配置。

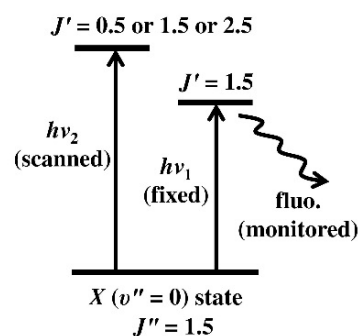


図3. 蛍光ディップ分光法のスキーム。

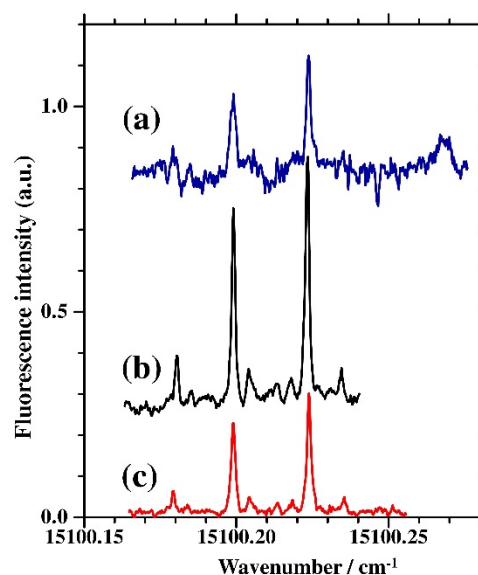


図4. 蛍光ディップ分光法の実験配置で観測した3種類のスペクトル (本文参照)。

この結果から、図2に示した実験配置では NO_3 の二重共鳴スペクトル観測は困難だと分かった。そこで現在は分子線ではなくガスセルを用いた二重共鳴分光法を計画しており、予備実験として NO_2 のドップラーフリー偏光分光法を試みている。

- [1] Fujimori et al., *J. Mol. Spectrosc.* **283**, 10 (2013). [2] Kawaguchi et al., *J. Phys. Chem. A* **117**, 13732 (2013). [3] Homayoon et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 161104 (2014). [4] Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **310**, 99 (2015). [5] Codd et al., *J. Chem. Phys.* **142**, 184305 (2015). [6] Kawaguchi et al., *J. Mol. Spectrosc.* **314**, 73 (2015). [7] Tada et al., *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014). [8] Tada et al., *J. Chem. Phys.* **142**, 114302 (2015).