

3P017

NO₃ラジカル *B* 状態の高分解能レーザー分光

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト², 広島市大院情報³, 総研大⁴)

○平田 通啓¹, 笠原 俊二^{1,2}, 多田 康平^{1,2}, 石渡 孝³, 廣田 榮治⁴

High-resolution laser spectroscopy of NO₃ radical *B* state

(Kobe Univ.¹, Hiroshima City Univ.², SOKENDAI³)

○Michihiro Hirata¹, Shunji Kasahara¹, Kohei Tada¹, Takashi Ishiwata², Eizi Hirota³

【序】 NO₃ラジカルには基底状態(X^2A_2')から2 eV以内に2つの縮退した電子励起状態(A^2E'' , B^2E')が存在する事が知られている。これら3つ(X , A , B)の電子状態間の相互作用が非常に複雑である事から、NO₃は状態間相互作用の解明のモデル分子として注目されている。その中でも、我々は *B* 状態に着目し高分解能分光研究を行ってきた。これまでに当グループでは、*B*-*X* 遷移 0-0 バンド (≈ 15100 cm⁻¹)の高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、*B* 状態の振動基底状態での相互作用に関する知見を得ている^[1, 2]。現在、我々は振動励起状態での状態間相互作用およびエネルギー準位構造の解明を試み、15900 cm⁻¹付近に存在する *B* 状態の振動励起状態への遷移に着目している。本研究では、15860-15920 cm⁻¹の高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行い、観測した回転線の帰属を行った。帰属を行った結果から、0-0バンドでの結果と同様にこの領域には複数の振電バンドが存在している事を確認した。

【実験】 光源には単一モード色素レーザー(Coherent CR699-29, 線幅 1 MHz)を用いた。試料として N₂O₅を用い、-5°Cで N₂O₅蒸気と Ar を混合させ、パルスノズルから真空チャンバー内部に噴出させた。パルスノズルの先端に設置したヒーターで N₂O₅を約 300°Cに加熱し、N₂O₅の熱分解(N₂O₅ → NO₃ + NO₂)によって NO₃を発生させた。発生させた NO₃をスキマーとスリットによって並進方向の揃った分子線とし、分子線とレーザー光を直交させる事で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。また、ヘルムホルツコイルにより外部磁場を印加し、Zeeman 効果による回転線の分裂も観測した。スペクトルの絶対波数は周波数安定化エタロンの透過パターンと I₂分子のドップラーフリー吸収スペクトルから、0.0001 cm⁻¹の精度で校正した。

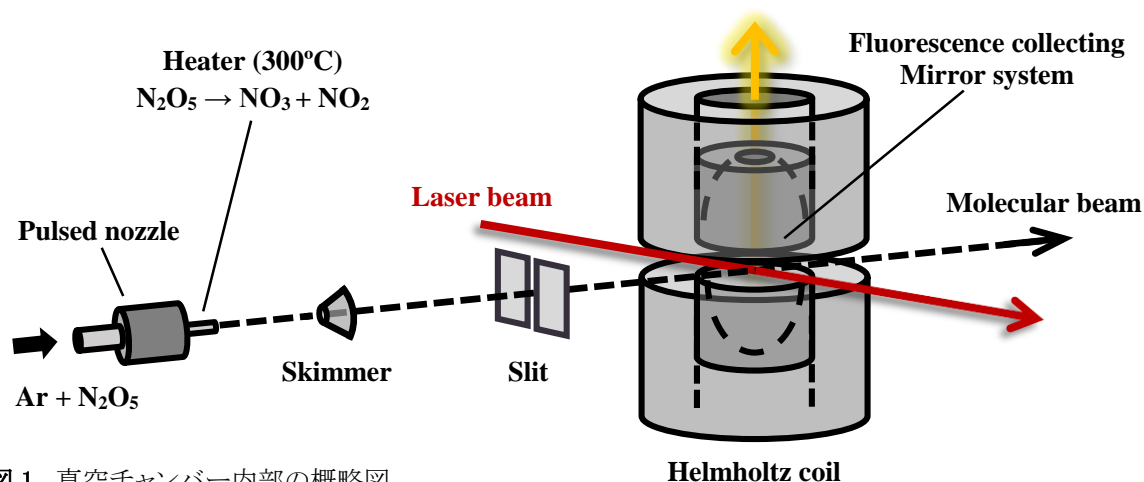


図 1. 真空チャンバー内部の概略図

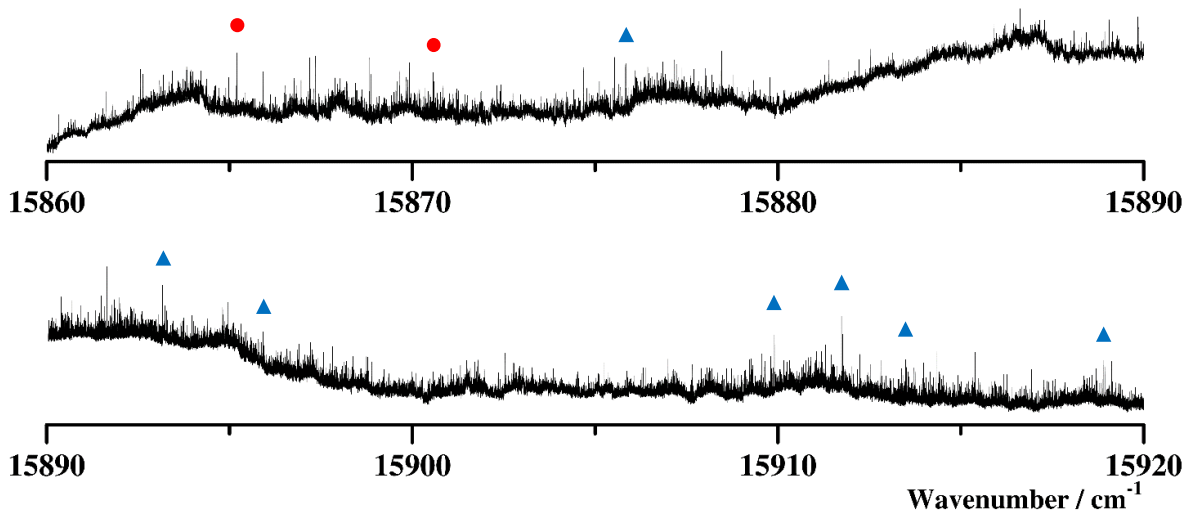


図 2. 15860–15920 cm^{-1} の蛍光励起スペクトル ●は ${}^2E'_{3/2}$ への遷移、▲は ${}^2E'_{1/2}$ への遷移を示す

【結果と考察】 NO_3 の B 状態の振動励起状態への遷移である 15860–15920 cm^{-1} の領域において、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 2 に観測した蛍光励起スペクトルを示す。この領域には 3000 本以上の回転線が観測され、1 つの振電バンドとして予測されるよりも回転線が多く、非常に複雑なスペクトルである事が分かった。これは状態間相互作用による摂動の結果、複数の振電バンドが重なって観測されていると解釈できる。振電バンドの分布から状態間相互作用に関する知見を得る為、電子基底状態の最もエネルギーの低い回転準位からの遷移について帰属を行った。

帰属の出来た回転線の一例として図 3 に 15870 cm^{-1} 付近の Zeeman 分裂のスペクトルを示した。この領域の 2 本の回転線は 0.0250 cm^{-1} の間隔を持ち、この間隔は電子基底状態(X^2A_2')の微細分裂^[3]と一致する。また図 3 から、外部磁場を印加すると、それぞれの回転線が 2 本と 3 本に分裂する事が分かった。この結果は 0–0 バンドでの結果^[1]と一致する為、図 3 の回転線の組は ${}^2E'_{3/2}$ の $J=1.5$ への遷移であると帰属した。

同様にして帰属を行った結果、観測した領域には ${}^2E'_{3/2}$ の $J=1.5$ への遷移が 2 組、 ${}^2E'_{1/2}$ の $J=0.5$ への遷移が 7 組存在している事を確認した。図 2 に帰属を行った結果を示した。これらの回転線の分布から、今回観測した領域は 0–0 バンドよりも複雑な相互作用を示す事がわかった。現在、帰属のできていない回転線についても帰属を進めている。

- [1] K. Tada *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **141**, 184307 (2014).
 [2] K. Tada *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **321**, 23 (2016).
 [3] K. Kawaguchi *et al.*, *Chem. Phys.*, **231**, 193 (1998).

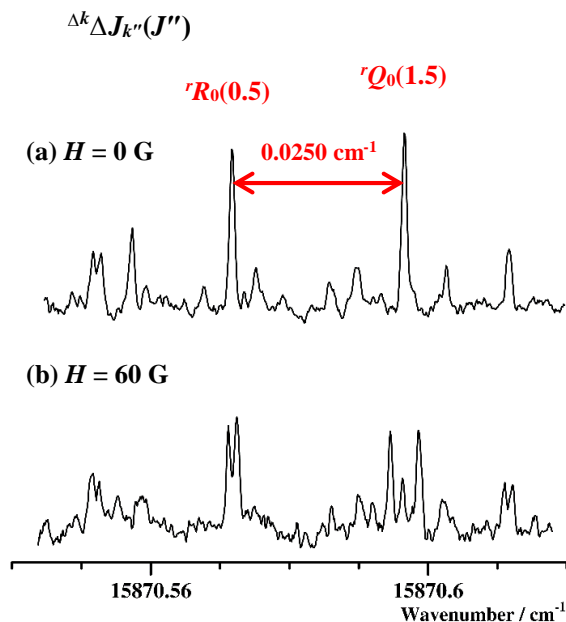


図 3. 帰属を行った回転線の Zeeman 効果によるスペクトルの変化
 (a)は磁場を印加せずに測定したスペクトル
 (b)は $\Delta M_J = 0$ の条件($H \parallel E$)で磁場を印加し測定したスペクトル