

硝酸ラジカル NO_3 の $B - X$ 遷移 0-0 バンドの超高分解能レーザー分光

(神戸大院理^a、京都大院理^b、広島市大院情報^c、総研大^d)

○多田康平^a・笠原俊二^a・馬場正昭^b・石渡孝^c・廣田榮治^d

Ultra-high-resolution Laser Spectroscopy of the $B - X$ 0-0 band of Nitrate Radical NO_3

(Kobe Univ. ^a, Kyoto Univ. ^b, Hiroshima City Univ. ^c, Graduate Univ. for Advanced Studies ^d)

Kohei Tada ^a, Shunji Kasahara ^a, Masaaki Baba ^b, Takashi Ishiwata ^c, and Eizi Hirota ^d

The nitrate radical (NO_3) has been known as an important intermediate in the night atmosphere [1]. The NO_3 $B^2E' - X^2A_2'$ 0-0 band is optical allowed transition, and it is observed as an intense absorption in the visible region around 662 nm. The rotational structure of this band has been reported by Carter *et al.* [2], but the rotational assignment is still remained because of its complexity. In this work, we have observed rotationally resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the NO_3 $B^2E' - X^2A_2'$ 0-0 band. The typical linewidth was about 20 MHz. The absolute wavenumber was calibrated with the accuracy of 0.0001 cm^{-1} by the simultaneous measurement of the Doppler-free saturation spectrum of iodine molecule and the fringe patterns of the stabilized etalon. We also observed the change of the rotational lines with magnetic field. Additionally, because the NO_2 vibronic bands exist in the observed region of the NO_3 $B^2E' - X^2A_2'$ 0-0 band [3], we observed rotationally resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $A^2B_2 - X^2A_1$ vibronic transition of NO_2 around 15097 cm^{-1} to confirm the NO_3 signals. We assigned a part of the NO_3 rotational lines based on the Zeeman spectra and the combination differences from the reported molecular constants [4].

【序】硝酸ラジカル(NO_3)は、太陽光で分解するために日中には大気中に存在しないが、夜間には存在し、大気中でのラジカル反応において重要な役割を担っている[1]。また、 NO_3 はJahn-Teller効果などの状態間相互作用解明のためのモデル分子のひとつであり、数多くの研究がなされている。光学許容な $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移は可視領域に存在し、その0-0バンドは662 nm付近の強い吸収帯として知られ、大気中における NO_3 の検出にも用いられている。このバンドについては、Carterらによって回転線まで分離された蛍光励起スペクトルが報告されているものの、観測されたスペクトルは非常に複雑で、回転線の帰属ができていない状況であった[2]。そこで本研究では、より分解能が高くかつ絶対波数精度の高い超高分解能レーザー分光法を適用して、 $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移0-0バンドの超高分解能スペクトルの観測を行った。また、回転線を確実に帰属することを目的に、外部磁場によるスペクトル線の変化も観測した。さらに、この領域に弱いながらも NO_2 の $A^2B_2 - X^2A_1$ 遷移の振電バンドが存在することが報告されており[3]、その確認のために NO_2 についても超高分解能スペクトルの観測を行った。

【実験】光源には、 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー(Spectra Physics 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、線幅1 MHz)を用いた。 N_2O_5 蒸気とHeの混合気体をパルスノズル(ϕ 0.8 mm)から差動排気型チャンバーに噴出させた。パルスノズル直下にセラミックチューブ(ϕ 1 mm、長さ20 mm)を取り付け、約300 °Cに加熱することで、 N_2O_5 の熱分解反応： $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ によって NO_3 を得た。生成した NO_3 は、スキマー(ϕ 1 mm)およびスリット(幅1 mm)に通すことで並進方向の揃った分子線とし、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抑え、超高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡をレーザー光と分子

線が直交する場所に設置し、励起分子からの発光の検出効率を高め、光電子増倍管で検出し、単一光子計数法で測定した。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飽和スペクトルと安定化エタロンの透過パターンによって、 0.0001 cm^{-1} の精度で決定した。さらに、ヘルムホルツコイル($H_{\text{max}} = 75\text{ Gauss}$)を用いて、 σ -pump ($H \perp E$)および π -pump ($H \parallel E$)での、回転線のZeeman分裂についても観測した。また、同様の条件(ただし、 N_2O_5 の熱分解用のヒーターの電源は入れていない)での NO_2 の超高分解能蛍光励起スペクトルの観測についても行った。

【結果と考察】分子線・レーザー交差法によって、 NO_3 の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移0-0バンドの領域: $15080 - 15135\text{ cm}^{-1}$ について、回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。観測されたスペクトルの一部を図1上段に示す。観測されたスペクトルは多数の回転線から構成されており、非常に複雑であった。 NO_3 の生成の際に等量の NO_2 も生成してしまうことから、 NO_3 と NO_2 のスペクトルが同時に観測されている可能性があった。 NO_2 の振電バンドが弱いながらも 15097 cm^{-1} 付近に存在することが報告されており[3]、この領域について NO_2 のみの超高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。観測されたスペクトルを図1下段に示す。下段で観測された回転線は NO_2 の 15097 cm^{-1} バンドの回転線であると帰属できた。観測された NO_2 の回転線の強度は非常に小さく、 NO_3 と NO_2 の回転線の強度比を考慮すると、上段のスペクトルには NO_3 の回転線のみが現れていることが確認できた。 NO_3 のスペクトルについては、 X 状態 $v'' = 0$ 準位の $K'' = 0$ 、 $N'' = 1$ のふたつのスピン副準位($J'' = 1/2, 3/2$)のエネルギー差: 0.0247 cm^{-1} と間隔が一致する回転線の組を中心に、多数の回転線についてZeeman分裂の観測を行い、特徴的なZeeman分裂を数多く見出した。絶対波数精度の高さを有効に活用して、これらの実験結果と、基底状態の分子定数[4]を用いたcombination differenceとを併せることにより、 NO_3 の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移0-0バンドについて、強度の大きい回転線を中心に帰属を行うことができたので報告する。

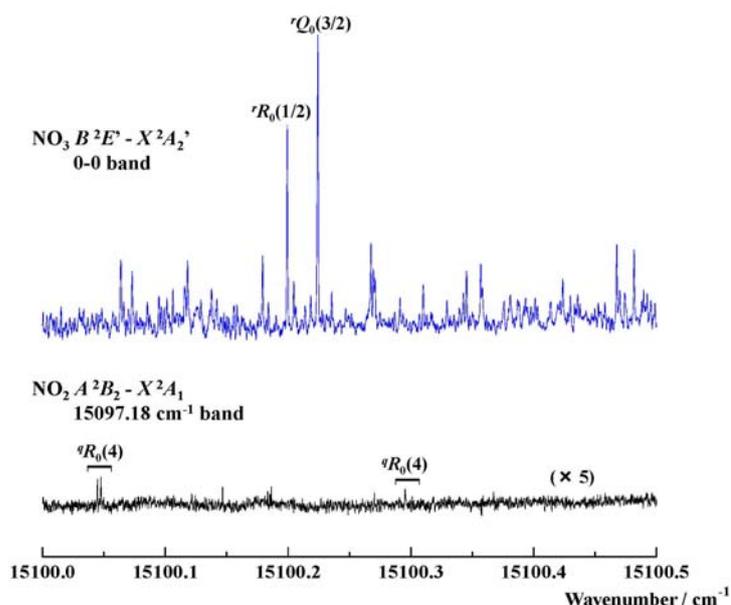


図1. (上段) NO_3 の $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移0-0バンドの蛍光励起スペクトル。回転線の帰属は、 ${}^4K \Delta J_K''(J'')$ 。(下段) NO_2 の 15097 cm^{-1} バンドの蛍光励起スペクトル。回転線の帰属は、 ${}^4K \Delta N_K''(N'')$ 。

【参考文献】

- [1] R. P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, and H. Sidebottom, *Atmos. Environ.* **25A**, 1-203 (1991)
- [2] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 297-302 (1996)
- [3] R. Georges, A. Delon, F. Bylicki, R. Jost, A. Campargue, A. Charvat, M. Chenevier, and F. Stoeckel, *Chem. Phys.* **190**, 207-229 (1995)
- [4] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.* **231**, 193-198 (1998)