

# NO<sub>3</sub> ラジカルの 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<sup>a</sup>, 京都大院理<sup>b</sup>, 広島市大院情報<sup>c</sup>, 総研大<sup>d</sup>)

○多田康平<sup>a</sup>・笠原俊二<sup>a</sup>・馬場正昭<sup>b</sup>・石渡孝<sup>c</sup>・廣田榮治<sup>d</sup>

Ultrahigh-resolution Laser Spectroscopy of the B – X Transition 0 – 0 Band of NO<sub>3</sub> Radical

(Kobe Univ.<sup>a</sup>, Kyoto Univ.<sup>b</sup>, Hiroshima City Univ.<sup>c</sup>, The Graduate Univ. for Advanced Studies<sup>d</sup>)

Kohei Tada<sup>a</sup>, Shunji Kasahara<sup>a</sup>, Masaaki Baba<sup>b</sup>, Takashi Ishiwata<sup>c</sup>, and Eizi Hirota<sup>d</sup>

The nitrate radical (NO<sub>3</sub>) has been known as an important intermediate in the night atmosphere, thus it has been studied both experimentally and theoretically [1]. The B – X transition is an optical allowed transition in the visible region, and its 0 – 0 band is the most intense transition around 662 nm. However the rotational structure of this band has been reported by Carter *et al.* [2], the rotational assignment was remained because the observed spectrum was highly complicated. In this work, ultrahigh-resolution fluorescence excitation spectra and Zeeman effects of the B ( $v' = 0$ ) ← X ( $v'' = 0$ ) transition of NO<sub>3</sub> were observed. The typical linewidth was about 20 MHz and the accuracy of absolute wavenumber was 0.0001 cm<sup>-1</sup>. We assigned a part of the rotational lines based on the observed Zeeman patterns and the combination differences from the reported molecular constants of the ground state [3]. The effective molecular constants of the excited state were determined from the rotational assignment.

【序】硝酸ラジカル(NO<sub>3</sub>)は夜間の大気中の化学反応において重要な反応中間体であり、実験・理論の両面から多くの研究がなされてきた[1]。また、NO<sub>3</sub>には3個の電子状態： $X^2A_2'$ 、 $A^2E'$ 、 $B^2E'$ が存在することが知られ、これらは相互作用していることから、NO<sub>3</sub>は非直線多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のためのモデルとしても注目されている(図1)。

NO<sub>3</sub>の  $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$  遷移は光学許容遷移であり可視領域に強度の大きな吸収帯として観測されるにも関わらず、スペクトルは複雑で未だに回転解析の成功例はない。そのため B 状態については分子構造や相互作用の解明が進んでいない[2]。そこで本研究では NO<sub>3</sub> の B 状態について詳細な知見を得ることを目的として、 $B^2E' (v' = 0) \leftarrow X^2A_2' (v'' = 0)$  遷移と帰属されているバンド(~662 nm)の超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。また外部磁場による回転線の変化も観測し、基底状態の分光定数[3]から求めた combination difference と回転線の Zeeman 分裂を手がかりに解析した結果、一部の回転線の帰属に初めて成功し、B 状態の実効的な分光定数を決定した。

【実験】光源には Nd<sup>3+</sup>: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、線幅 1 MHz)を用いた。-5°Cにおいて N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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させた。ノズル直下に設置したヒーターで約 300°Cに加熱して N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の熱分解反応： $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$ により NO<sub>3</sub>を得た。その後スキマー(φ 1 mm)とスリット(幅 1 mm)に通すことで並進方向の揃った分子線とし、分子線とレーザー光を直交させることで回転線のドップラー幅を抑えて、超高分解能蛍光励

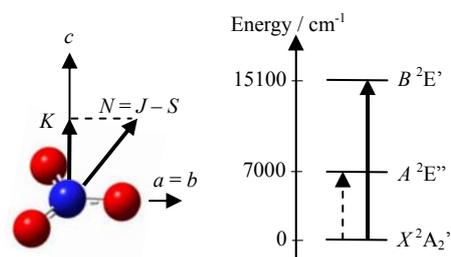


図 1. NO<sub>3</sub> の分子構造と電子状態。

起スペクトルを観測した。同時に観測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から、観測した回転線の絶対波数を  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$  の精度で決定した。さらに電磁石 ( $H_{\text{max}} = 75 \text{ Gauss}$ ) を用いて回転線の Zeeman 分裂を観測した。

【結果と考察】  $\text{NO}_3$  の  $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$  遷移  $0-0$  バンドと帰属されている領域:  $15070-15145 \text{ cm}^{-1}$  の超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した(図 2)。観測したスペクトルは強度の大きい 150 本程度の回転線と強度の小さな 2000 本以上の回転線で構成されており、これは  $B(v' = 0)$  状態が周囲の振電状態と相互作用して回転構造が複雑になっていることを示唆している。本研究では  $\text{NO}_3$  の生成に  $\text{N}_2\text{O}_5$  の熱分解を利用しているため、 $\text{NO}_3$  と同時に  $\text{NO}_2$  の蛍光励起スペクトルも観測している可能性があったが、観測した領域では  $\text{NO}_2$  の回転線の強度は  $\text{NO}_3$  の強度に比べて十分小さいことを確認している[4]。

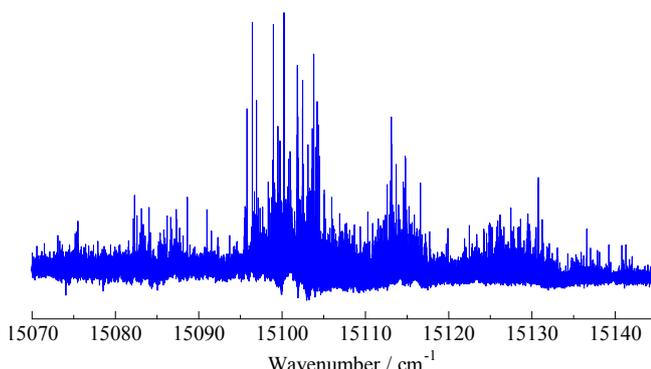


図 2.  $\text{NO}_3$  の超高分解能蛍光励起スペクトルの全体像。

$\text{NO}_3$  の  $B$  状態を Hund's coupling case (a)、 $X$  状態を coupling case (b) でそれぞれ扱えば、選択則は  $\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$  であり、この選択則に基づいて解析を行った。ここで  $J$  は全角運動量、 $K$  は全角運動量  $J$  から電子スピン角運動量  $S$  を除いた角運動量  $N$  の  $c$  軸への射影である(図 1)。スペクトル中には、基底状態の  $K'' = 0, N'' = 1$  のスピン回転分裂  $0.0247 \text{ cm}^{-1}$  に間隔が一致する回転線の組が多数見出された。同じ Zeeman 分裂を示す回転線の組が複数見出されたことから、観測した領域には複数の振電バンドが存在していると考えられる。さらにこの間隔  $0.0247 \text{ cm}^{-1}$  の回転線の組から出発して、基底状態の combination difference をもとに  $K' = 1 \leftarrow K'' = 0$  の回転線の帰属を行った。

$K'' \neq 0$  からの遷移に対応する回転線の帰属は、基底状態の combination difference を利用して行った。遷移選択則  $\Delta K = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$  から、励起状態の特定の  $K', J'$  の回転準位に遷移可能な基底状態の回転準位は 6 個あるので(図 3)、スペクトル中には基底状態の回転準位構造を反映した 6 本 1 組の回転線が見出される。そこで、本研究の絶対波数精度の高さを有効に活用して 6 本 1 組の回転線を多数発見し、励起状態  $K' = 2-16, J' = 9.5-18.5$  の範囲で 200 本以上の回転線の帰属に成功した。その解析から  $B$  状態における実効的な分光定数を決定することができた。

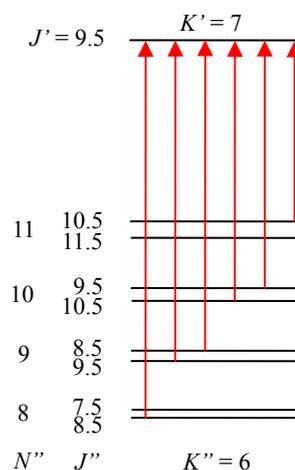


図 3. 6 本 1 組の許容な遷移。例として、 $(K' = 7, J' = 9.5)$  へ遷移する組を示す。

#### 【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] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota and I. Tanaka, *Chem. Phys.*, **231**, 193 – 198 (1998)
- [4] 多田康平、笠原俊二、馬場正昭、石渡孝、廣田榮治、第 11 回分子分光研究会 (2011)