

## NO<sub>3</sub> ラジカルの 662 nm 吸収帯の超高分解能レーザー分光と磁場効果

(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>・柏原航<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 and Magnetic Effect of the 662 nm Band of NO<sub>3</sub> Radical

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

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

Nitrate radical (NO<sub>3</sub>) is one of the great models for understanding the intramolecular interactions in polyatomic radical species. In this study, rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the 662 nm band in jet-cooled NO<sub>3</sub> have been recorded. This 662 nm band is the most intense absorption band in the visible region, and it is assigned to the 0 – 0 band of the  $B^2E' - X^2A_2'$  transition. More than 3000 rotational lines, which seemed to have less regularity, were observed in the observed region: 15070 – 15145 cm<sup>-1</sup>. To assign the observed rotational lines clearly, magnetic effect up to 360 Gauss of the intense rotational lines was also observed. From the detailed analysis of the magnetic effect, a part of the rotational lines was successfully assigned. Simultaneously, the magnetic *g*-factors of the ground state and the excited states were determined.

**【序】**硝酸ラジカル (NO<sub>3</sub>) は、電子基底状態  $X^2A_2'$  の近傍に 2 つの電子励起状態  $A^2E'$ 、 $B^2E'$  が存在することが知られている。これらの電子状態は特定の振動モードを介して相互作用することから、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分子として注目され、高分解能分光研究が盛んに行われている。 $X$  状態および  $A$  状態については高分解能スペクトルの観測および解析が進められ、相互作用についての知見が得られている。しかし、 $B$  状態については、 $B-X$  遷移 0–0 バンドと帰属されている 662 nm 吸収帯の高分解能蛍光励起スペクトルの報告例はあるものの[1]、スペクトルの複雑さゆえに回転線の帰属にすら至っていなかった。そこで本研究では、この 662 nm バンドについて、従来よりも分解能が高く、かつ絶対波数精度も高い蛍光励起スペクトルを観測した。観測されたスペクトルは非常に複雑であったが、基底状態の分子定数[2]を用いたコンビネーションディファレンスと、回転線のゼーマン分裂の観測および解析から、一部の回転線を明確に帰属することができた。また、基底状態と励起状態の *g* 値を決定することができた。

**【実験】**光源には Nd: 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) を用いた。- 5°C において N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 蒸気と He ガスを混合し、パルスノズルから高真空チャンバー内に噴出させた。パルス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  $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$  によって NO<sub>3</sub> を得た。その後、スキマーとスリットに通すことで並進方向の揃った分子線を得た。分子線とレーザー光を直交させることで気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑えながら、超高分解能蛍光励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エタロンの透過パターンから、観測した NO<sub>3</sub> のスペクトルの絶対波数を 0.0001 cm<sup>-1</sup> の精度で校正した。さらに電磁石を自作して、最大 360 G までの回転線のゼーマン分裂を観測した。

【結果と考察】15070–15145  $\text{cm}^{-1}$  の領域について超高分解能蛍光励起スペクトルを観測したところ、3000 本以上の回転線が見出され、しかも回転線の規則的な並びを見出すことは困難であった。しかしながら、約 0.0246  $\text{cm}^{-1}$  の間隔で組となっている強度の大きな回転線が 20 組以上見出された。この間隔は、電子振動基底状態の ( $k'' = 0, N'' = 1, J'' = 0.5$  and  $1.5$ ) のスピン回転分裂に一致する[2]。したがって、間隔 0.0246  $\text{cm}^{-1}$  の回転線の組は、これらの準位から励起状態のある回転準位への遷移に対応すると考えられる。 $B-X$  遷移の遷移選択則  $\Delta k = +1, \Delta J = 0, \pm 1$  を考慮すると、( $k'' = 0, N'' = 1$ ) から遷移可能な回転準位は、( ${}^2E'_{3/2}, J' = 1.5$ )、( ${}^2E'_{1/2}, J' = 0.5$ )、( ${}^2E'_{1/2}, J' = 1.5$ ) の 3 種類が挙げられる。これら 3 種類の準位への遷移を明確に区別するために、間隔 0.0246  $\text{cm}^{-1}$  の回転線の組について、ゼーマン分裂を観測した。その 1 例として、15100.2  $\text{cm}^{-1}$  付近に存在する回転線の組を図 1 に示す。(a) は外部磁場を印加せずに観測した蛍光励起スペクトルで、15100.1990  $\text{cm}^{-1}$  と 15100.2238  $\text{cm}^{-1}$  に強度の大きな回転線が存在する。(b) は 102 G の外部磁場を印加し、磁場ベクトルとレーザー偏光が直交した  $\sigma$ -pump の条件で観測したスペクトルである。このときの遷移選択則は  $\Delta M_J = \pm 1$  である。15100.1990  $\text{cm}^{-1}$  に存在する回転線は 4 本に、15100.2238  $\text{cm}^{-1}$  に存在する回転線は 6 本に分裂した。文献[3,4] を参考にゼーマン分裂の解析を行ったところ、この組は ( ${}^2E'_{3/2}, J' = 1.5$ ) への遷移であると明確に帰属できた。実際、( ${}^2E'_{3/2}, J' = 1.5$ ) への遷移として計算したゼーマン分裂 (図 1 (c)) とよく一致する。この解析から、基底状態の  $g$  値を  $g_S = 2.0215(4)$ 、この励起状態の  $g$  値を  $g_L^{\text{eff}} = -0.138(11)$ 、 $g_S = 2.103(6)$  と決定することができた。基底状態の  $g$  値は、Curl の関係式[5]から予想される値：2.0202 と一致することが分かった。同様にして間隔 0.0246  $\text{cm}^{-1}$  の回転線の組についてゼーマン分裂の解析から、( ${}^2E'_{3/2}, J' = 1.5$ ) への遷移を 7 組、( ${}^2E'_{1/2}, J' = 0.5$ ) への遷移を 15 組、帰属することができた。同じ帰属となる回転線が複数見出されたことから、観測領域には複数の振電バンドが重なるように観測されていることが分かった。最近報告された A 状態のオリジンおよび基準振動の波数[6]を用いると、高振動励起した A 状態の  $E'$ -type level は、15070–15145  $\text{cm}^{-1}$  の領域に 10 組程度存在すると見積られる。それぞれがスピン軌道相互作用で  ${}^2E'_{3/2}$  と  ${}^2E'_{1/2}$  に分裂したとすると、それらの個数は帰属した間隔 0.0246  $\text{cm}^{-1}$  の回転線の組の個数におおよそ対応する。したがって、662 nm バンドの複雑な回転構造は、主にバックグラウンドに存在する高振動励起した A 状態との振電相互作用によるものと考えられる。

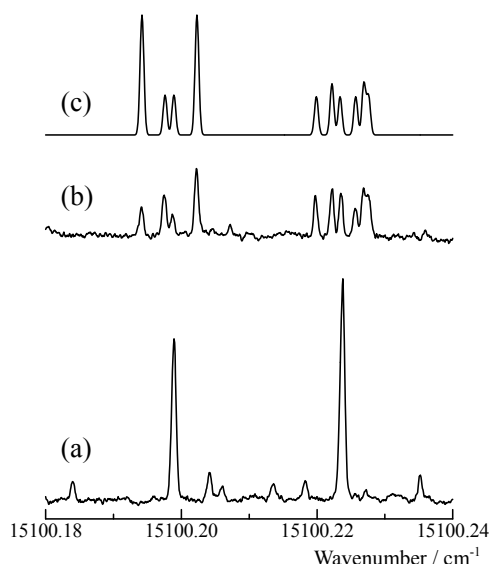


図 1. 観測した蛍光励起スペクトルと磁場効果。  
 (a) 外部磁場を印加しないとき。(b)  $\sigma$ -pump の条件で 102 G の磁場を印加したとき。(c)  ${}^2E'_{3/2}, J' = 1.5$  への遷移として計算したゼーマン分裂。

### 【参考文献】

- [1] R. T. Carter, K. F. Schmidt, H. Bitto, and J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 297 (1996).
- [2] R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.* **283**, 10 (2013).
- [3] Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **81**, 122 (1984).
- [4] E. Hirota, *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*, Springer-Verlag (1985).
- [5] R. F. Curl, *Mol. Phys.* **9**, 585 (1965).
- [6] T. J. Codd, M.-W. Chen, M. Roudjane, and T. A. Miller, *67th OSU International Symposium*, TI01 (2012).