¹⁴NO₃ ラジカルの B-X 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト^a,広島市大院情報^b,総研大^c) ○笠原俊二^a・高篠豪^a・多田康平^a・石渡孝^b・廣田榮治^c

High-resolution Laser spectroscopy of the B - X transition of ¹⁴NO₃ radical

(Kobe Univ.^a, Hiroshima City Univ.^b, Sokendai^c)

Shunji Kasahara^a, Tsuyoshi Takashino^a, Kohei Tada^a, Takashi Ishiwata^b, and Eizi Hirota^c.

Rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra and the Zeeman effects of the 662 nm band, which is called as the 0-0 band of the $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ electronic transition, of ¹⁴NO₃ have been observed. Sub-Doppler excitation spectra were measured by crossing a single-mode laser beam perpendicular to a collimated radical beam, which was formed by the heat decomposition of ¹⁴N₂O₅; ¹⁴N₂O₅ \rightarrow ¹⁴NO₃ + ¹⁴NO₂. The typical linewidth was 25 MHz and the absolute wavenumber was calibrated with accuracy 0.0001 cm⁻¹. In the observed spectra, only the rotational line pairs from the X ²A₂'(v''=0, K''=0, N''=1, F₁ and F₂) levels were assigned, but the other rotational lines were not found yet. In this work, we expanded the measurement of the Zeeman splittings for the other rotational lines, which are predicted their position by using the combination differences. Additionally, we have measured the rotationally-resolved high-resolution spectra of vibrational excited levels of the B^2E' state, which lie 770 cm⁻¹ and 948 cm⁻¹ above the 0-0 band, and found many tiny rotational lines in these vibronic bands.

【序】硝酸ラジカル (NO₃) は大気化学において重要な反応中間体である。昼間は太陽光によって分解するために大気中では確認されないが、夜間においては大気中で観測され、大気中のラジカル反応において重要な役割を果たしている。そのため、NO₃ については多くの研究が行われてきた。特に、電子遷移である $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移は光学許容遷移で、662 nm に強い吸収を持つことが知られており[1]、0-0 バンドと呼ばれる。我々は¹⁴NO₃の 0-0 バンドについて分子線と単一モードレーザーを用いたサブドップラー分光を行い、高分解能スペクトルを計測して精度の高い測定値を得ると共に、磁場によるスペクトル変化(Zeeman 分裂)を観測することにより、その分裂の様子から基底状態 $X^2A_2'(J''= 0.5$ および 1.5) 準位からの遷移を初めて帰属することに成功した[2]。本研究では、0-0 バンドの回転帰属を進めると共に、新たに、625 nm 付近の複数の振電バンドの一部についても高分解能スペクトルを観測した。

【実験】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、線幅:1 MHz)を用いた。レーザー光の絶対波数精度は±0.0001 cm⁻¹ で決定した。サンプルはN₂O₅を-5℃で気化させてArガス(0.8 bar)と混合し、パルスノズル から差動排気型真空チャンバー内に噴出させ、ノズル直後に設置したヒーターで約300℃に加 熱することで、¹⁴N₂O₅の熱分解反応: ¹⁴N₂O₅→ ¹⁴NO₃ + ¹⁴NO₂ により¹⁴NO₃を得た。生成した ¹⁴NO₃ はスキマーとスリットに通して並進方向が揃った分子線とし、レーザー光と直交させてド ップラー効果による線幅の広がりを小さくして、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。レー ザー光と分子線の交点には水冷のヘルムホルツコイルを設置して最大360 Gauss まで磁場を印加 できるようにした。¹⁴NO₃と同時に¹⁴NO₂も生成するため、¹⁴NO₂の分子線に対しても同様の手 法で観測した。¹⁴NO₂の場合は-10℃でArと混合し、ヒーターによる加熱は行わなかった。

【結果と考察】

(1) 0-0 バンドについて;これまでに高分解能スペクトルを観測した¹⁴NO₃ *B*←*X* 遷移の 0-0 バンド(15070-15145 cm⁻¹) のうち、基底状態 $X^{2}A_{2}'(J'' = 0.5$ および 1.5) 準位間のエネルギー: 0.0246 cm⁻¹ [3] を持つ二本の回転線の組について、観測された Zeeman 分裂のパターンから 3 種類の遷移: $B^{2}E'_{3/2}(J' = 1.5), B^{2}E'_{1/2}(J' = 1.5), および B^{2}E'_{1/2}(J' = 0.5)$ への遷移を明確に区別できた。この遷移を基準に、combination difference による数値と Zeeman 分裂の観測を広げ、幾つかの回転線の帰属に成功した。

(2) 振電バンドについて; 625 nm 付近に観測される振電バンドは、複数のバンドが重なって おり[4]、そのうち最も強度の大きい 16050 cm⁻¹付近のバンド (0 + 950 cm⁻¹) と、15870 cm⁻¹ 付近のバンド (0 + 770 cm⁻¹) について、高分解能スペクトルの観測を行った。観測されたス ペクトルの一部を図 1 に示す。上段は $^{14}N_2O_5$ の熱分解によるスペクトル、下段は $^{14}NO_2$ のみ のスペクトルである。0 + 950 cm⁻¹バンドについては 16048 – 16055 cm⁻¹の領域について観測し た結果、 $^{14}NO_3$ の信号は観測されたものの強度が小さく $^{14}NO_2$ のスペクトル線も混合するため、 現段階での帰属は困難であった(右図)。0 + 770 cm⁻¹バンドについては 15872 – 15874 cm⁻¹の領 域について観測したところ、比較的強度の大きな $^{14}NO_3$ の回転線が複数観測された。特に、 左図に示したように 15872.4 cm⁻¹付近において 0.0246 cm⁻¹の間隔で組となっている回転線が 見出された。これは 0-0 バンドと同様、基底状態 $X^2A_2'(J'' = 0.5$ および 1.5) からの遷移と 特定できた。今後は、観測領域を広げるとともに、磁場効果によるスペクトルの変化を測定 することで、より詳細な解析を行う予定である。





[Refarences]

- [1] R. P. Wayne et al., Atmos. Environ., 25A, 1 (1991).
- [2] 多田康平ら、第7回分子科学討論会(2013).
- [3] R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, J. Mol. Spectrosc., 283, 10 (2013).
- [4] M. Fukushima and T. Ishiwata, 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy (2012).