

$^{15}\text{NO}_3$ ラジカルの $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドの高分解能レーザー分光

(神戸大院理^a、広島市大院情報^b、総研大^c)

○多田 康平^a、寺元 加音^a、笠原 俊二^a、石渡 孝^b、廣田 榮治^c

High-resolution laser spectroscopy of the $B-X$ transition $0-0$ band of $^{15}\text{NO}_3$ radical

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

Kohei Tada^a, Kanon Teramoto^a, Shunji Kasahara^a, Takashi Ishiwata^b, and Eizi Hirota^c

We observed rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectrum of the $0-0$ band of the $B^2E' - X^2A_2'$ transition, in jet-cooled $^{15}\text{NO}_3$ radical. The observed region was $15080 - 15103 \text{ cm}^{-1}$. Typical linewidth of the observed rotational line was 25 MHz . Absolute wavenumber accuracy was 0.0001 cm^{-1} . However the observed spectrum was complicated, the rotational assignment seemed to be possible. For the unambiguous rotational assignment, we also observed the magnetic effect up to 360 Gauss . We assigned a part of the observed rotational lines by analyzing the observed Zeeman splitting and using the ground state combination differences. We identified several vibronic bands in the observed region, and the effective molecular constants of the excited states were determined.

【序論】硝酸ラジカル (NO_3) の3個の電子状態： X^2A_2' , A^2E'' , B^2E' は特定の振動モードを介して振電相互作用が可能であることから、 NO_3 は多原子分子ラジカルの状態間相互作用解明のモデルとして、分光研究が進められてきた。 $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移は可視領域に存在する光学許容遷移であり、 15100 cm^{-1} 付近に存在する最も吸収強度の大きなバンドは $0-0$ バンドと帰属されている。我々は、 $^{14}\text{NO}_3$ の $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドについて、高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、一部の回転線の明確な帰属に成功した。結果、 B^2E' 状態は a_2'' 対称の振動モードを介して A^2E'' 状態と相互作用していることを明らかにした[1]。だが大部分の回転線の帰属は困難で、励起状態の精密な分子定数は得られていない。最近、 $^{14}\text{NO}_3$ と $^{15}\text{NO}_3$ では、 $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドのバンド構造が大きく異なることが報告された[2]。そこで本研究では、 $^{15}\text{NO}_3$ の $B-X$ 遷移 $0-0$ バンドの高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、回転線の帰属を試みた。

【実験】光源には、Nd:YVO₄ 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 $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$ 蒸気と He を混合し、パルスノズルから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_2O_5 の熱分解反応： $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ を利用して $^{15}\text{NO}_3$ 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とした。分子線とレーザー光を直交させて気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑え、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、絶対波数を 0.0001 cm^{-1} の精度で校正した。自作した電磁石を用いて、最大 360 Gauss までのゼーマン効果も観測した。

【結果と考察】 $15080 - 15103 \text{ cm}^{-1}$ の領域について、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。スペクトルの全体像を図1に示す。強度の大きな回転線が $15094 - 15102 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に見出されるとともに、バックグラウンドに多数の回転線も見出された。観測したスペクトル中に、約 0.0248 cm^{-1} の間隔をもつ回転線の組を多数見出した。この間隔は、 X^2A_2' ($v=0, k=0, N=1, J=0.5$ and 1.5) 準位のスピン回転分裂の大きさに一致する[3]。ここで、 NO_3 の電子基底状態は Hund's coupling case (b) で扱い、 J は全角運動量量子数、 N は電子スピンを

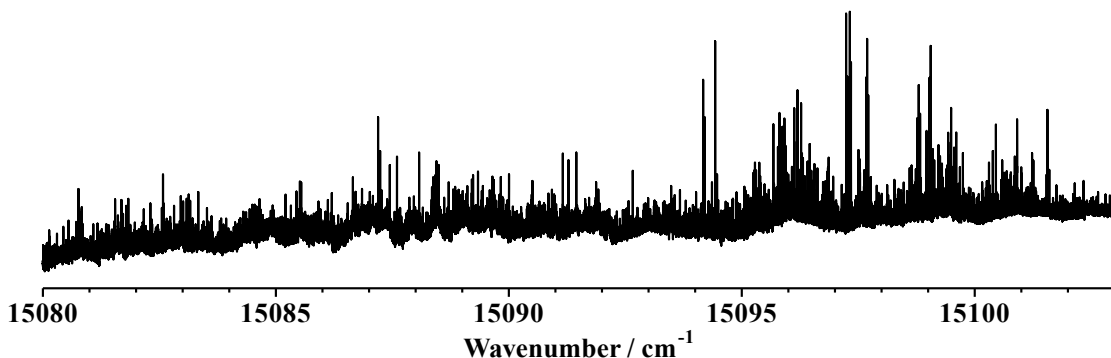


図1. 観測された $^{15}\text{NO}_3$ の高分解能蛍光励起スペクトルの全体像 (15080 – 15103 cm^{-1})。

除いた全角運動量子数 ($N = J - S$)、 k は N の分子座標 z 軸への射影を表す。例として、15097.3 cm^{-1} 付近に存在する、間隔約 0.0248 cm^{-1} の回転線の組と、その磁場効果を図2に示す。外部磁場がないとき(図2最上段)、矢印 (\leftrightarrow) で示すように、回転線の組が見出された。これらの回転線の組は、 σ -pump ($H \perp E$ 、選択則 $\Delta M_J = \pm 1$) の条件で磁場効果を観測すると、低波数側の回転線は2本、高波数側の回転線は3本に分裂した。このようなゼーマン分裂から、図2に示す回転線の組はいずれも、 $^2E'_{1/2}$ ($P' = 0.5, J' = 0.5$) $\leftarrow X^2A_2'$ ($k'' = 0, N'' = 1, J'' = 0.5$ and 1.5) と帰属することができた。ここで、 NO_3 の B^2E' 状態は Hund's coupling case (a) で扱い、 P は全角運動量 J の分子座標 z 軸への射影を表す。図2以外の領域にも同じ量子数をもつ回転線が複数見出された

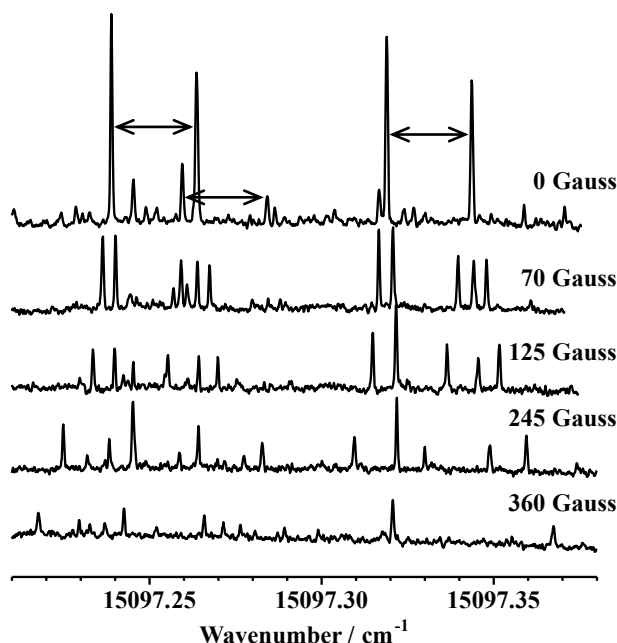


図2. $^{15}\text{NO}_3$ の蛍光励起スペクトルの一部と磁場効果。間隔が約 0.0248 cm^{-1} の回転線の組を矢印 (\leftrightarrow) で示す。ここに示す磁場効果は σ -pump ($H \perp E$) の条件で観測した。

ことから、観測領域には複数の振電バンドが存在することが分かった。 $^{14}\text{NO}_3$ と同様、遷移許容な $B(v=0)$ 状態だけでなく、相互作用する周囲の振電状態も観測されたと考えている。

$^{14}\text{NO}_3$ の場合には最も小さい量子数への遷移しか明確に帰属できなかったが[1]、 $^{15}\text{NO}_3$ の場合には、 $k=1 \leftarrow 0$ の遷移について、観測したゼーマン分裂と基底状態の combination difference を併用して回転線の帰属を進めることができた。 $^{15}\text{NO}_3$ の蛍光励起スペクトルでは、図2に示されているように同じ帰属となる回転線が比較的密集していたため、回転線の強度で重み付け平均をとった励起状態の回転準位のエネルギーを求めた。結果、励起状態では回転準位の Staggering を見出している。この Staggering はスピン回転相互作用あるいは他の相互作用によるものであろうと考え、実効的な相互作用項を導入して回転解析を試みている。

【参考文献】

- [1] 多田康平、柏原航、笠原俊二、馬場正昭、石渡孝、廣田榮治、第13回分子分光研究会、L18 (2013)。
- [2] 福島勝、石渡孝、第13回分子分光研究会、L17 (2013)。
- [3] R. Fujimori, N. Shimizu, J. Tang, T. Ishiwata, and K. Kawaguchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **283**, 10 (2013)。