

$^{14}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NO}_3$ ラジカルの $B - X$ 遷移の高分解能レーザー分光と磁場効果

(神戸大分子フォト^a, 広島市大院情報^b, 総研大^c)

○多田 康平^a、松原 瞳^a、笠原 俊二^a、石渡 孝^b、廣田 榮治^c

High-resolution Laser Spectroscopy and Magnetic Effect of the $B - X$ Transition of $^{14}\text{NO}_3$ and $^{15}\text{NO}_3$ Radicals

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

Kohei Tada^a, Hitomi Matsubara^a, Shunji Kasahara^a, Takashi Ishiwata^b, and Eizi Hirota^c

We observed high-resolution fluorescence excitation spectra of the $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ transition of the nitrate radical ($^{14}\text{NO}_3$) and its ^{15}N substituted isotopomer ($^{15}\text{NO}_3$). The observed spectra were fiendishly complicated however, we obtained secure rotational assignment with the help of the ground state combination differences calculated from reported constants [1] and observed Zeeman patterns. Based on the rotational analysis, we concluded that the vibronic interaction between the B^2E' state and the lower electronic states (A^2E'' and X^2A_2') is responsible for the complicated rotational structures of the 0-0 bands of both isotopomers. [2, 3] We are in the progress of observing high-resolution fluorescence excitation spectrum of the $^{14}\text{NO}_3$ in 15860 – 16060 cm^{-1} region corresponding to the transitions to the vibrationally excited B^2E' state. The progress of this observation will be also reported.

硝酸ラジカル (NO_3) には電子基底状態 X^2A_2' から 2 eV 以内に 2 個の縮重した電子励起状態 A^2E'' 、 B^2E' が存在するため、 NO_3 は状態間相互作用の観点から分光学的に興味深い。我々は可視領域に存在する光学許容な $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移に注目し、高分解能蛍光励起スペクトルの観測と解析から、 NO_3 の状態間相互作用の理解を試みている。本講演では、これまでの $^{14}\text{NO}_3$ および $^{15}\text{NO}_3$ の $B \leftarrow X$ 遷移 0-0 バンドの結果をまとめるとともに、 $^{14}\text{NO}_3$ の B 状態の振動励起状態への遷移 (15860 – 16060 cm^{-1}) の分光研究の進捗状況を報告する。

光源には Nd: YVO₄ レーザー (Coherent, Verdi V-10) 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 で N_2O_5 蒸気と He を混合し、混合気体をパルスノズルから真空チャンバー内に噴出させた。混合気体を約 300°C まで加熱し、 N_2O_5 の熱分解反応: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ によって NO_3 を得た。分子流をスキマーとスリットに通すことによって分子線とし、分子線と色素レーザー光を直交させて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。 NO_3 のスペクトルの絶対波数は 0.0001 cm^{-1} の精度で校正した。回転線の確実な帰属のために、最大 360 G までのゼーマン分裂も観測した。 $^{15}\text{NO}_3$ の場合には $^{15}\text{N}_2\text{O}_5$ を用いて同様の実験を行った。

$^{14}\text{NO}_3$ について、 $B^2E' \leftarrow X^2A_2'$ 遷移 0-0 バンドと帰属されている領域: 15070 – 15145 cm^{-1} を 3000 本以上の回転線に分離して観測した。回転線の規則的な並びを見出すことは難しく、このような複雑な回転構造は B^2E' ($v = 0$) 状態が周囲の振電状態と強く相互作用していることを示している。報告された X^2A_2' ($v = 0$) 状態の分子定数[1]を用いた combination differences と観測した回転線のゼーマン分裂とを併せて回転線の確実な帰属を進めた。結果、 $^2E'_{3/2}$ への遷移を 15085 – 15103 cm^{-1} の領域に 7 個、 $^2E'_{1/2}$ への遷移を 15113 – 15131 cm^{-1} の領域に 15 個見出した。この振電バンドの密度から、複雑な回転構造は、 A^2E'' 状態が a_2'' 対称の振動モードを介して B^2E' 状態と振電的に相互作用することで intensity borrowing により現れたためと結論した。また、 B^2E' ($v = 0$) 状態の実効スピン軌道相互作用定数を -21 cm^{-1} と見積もった[2]。

$^{15}\text{NO}_3$ については、 $B \leftarrow X$ 遷移 $0-0$ バンドで強度の大きな領域：15080 – 15103 cm^{-1} について蛍光励起スペクトルを観測した (図 1.(a))。回転線の帰属を進めた結果、観測領域に 8 個の振電バンドが見出され、その多くが ${}^2E'_{1/2}$ への遷移だと分かった。図 1 中に三角形 (\blacktriangle) や四角形 (\blacksquare) で示すように、同じ帰属となる回転線が密集していた。(同じ形の印がついた回転線は、励起状態の量子数が同じことを表している。) これらの回転線は大まかに見れば ${}^2E'_{1/2}$ への遷移として通常のリフト構造をしているため、本来 1 本の回転線が周囲の振電状態と相互作用して「分裂」したと仮定し、解析を行った。この仮定により「摂動を解いた」スペクトルを、図 1.(b) に示す。この最も強度の大きな ${}^2E'_{1/2}$ への遷移を本来の $B \leftarrow X$ 遷移 $0-0$ バンドと考え、励起状態: $B \leftarrow X$ 遷移 $0-0$ の実効的な分子定数を $T_0 = 15098.20(4) \text{ cm}^{-1}$ 、 $B = 0.4282(7) \text{ cm}^{-1}$ 、 $D_J = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ と決定した。図 1.(c) は計算のスペクトルで、図 1.(b) をよく再現している。

観測領域における振電バンドの密度は $^{14}\text{NO}_3$ と同様、 a_2'' 対称の振動を介した $B \leftarrow X$ 状態と $A \leftarrow X$ 状態の振電相互作用で理解できる。また 1 個の振電バンド内の回転線の「分裂」は、その密度から、 e' 対称の振動を介した $B \leftarrow X$ 状態と $X \leftarrow A$ 状態の振電相互作用で説明できる。したがって、 $^{15}\text{NO}_3$ の場合には $B \leftarrow X$ 状態は $X \leftarrow A$ 、 $A \leftarrow X$ の両方の電子状態と振電的に相互作用していると結論付けた[3]。

$^{14}\text{NO}_3$ の $B \leftarrow X$ 状態の振動励起状態への遷移について、高分解能の分光研究を進めている。例として、15872.4 cm^{-1} 付近の蛍光励起スペクトルと磁場効果を図 2 に示す。最上段は磁場を印加しないときのスペクトルで、0.0246 cm^{-1} の間隔をもつ回転線の組が見出された。それより下はレーザーの偏光と磁力線が平行な条件で磁場を印加して観測したスペクトルで、回転線がそれぞれ 2 本と 3 本 (実際は 2 本と 4 本) に分裂していく様子が見られる。 $B \leftarrow X$ 遷移 $0-0$ バンドの分光研究[2]との比較により、これらの回転線を ${}^2E'_{3/2} \leftarrow X \leftarrow A$ ($v''=0$) 遷移の ${}^2R_0(0.5)$ 、 ${}^2Q_0(1.5)$ と帰属した。このように振動励起状態への遷移についても解析を進めている。

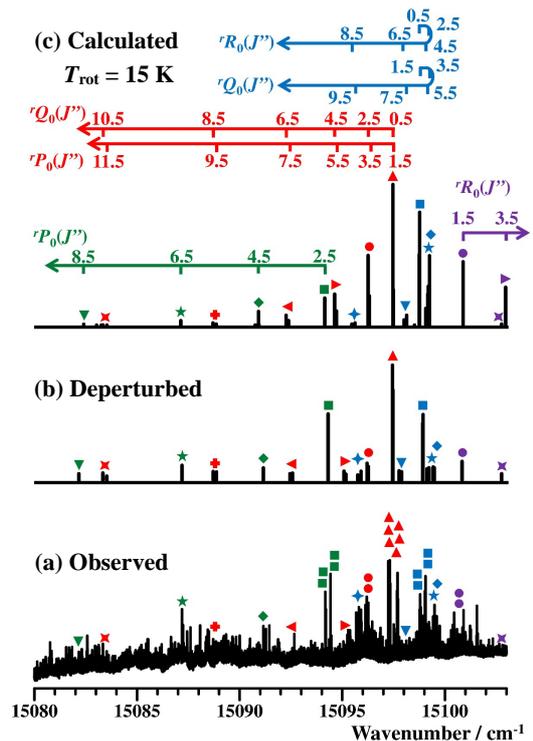


図 1. $^{15}\text{NO}_3$ の高分解能蛍光励起スペクトル。(a) 観測のスペクトル。(b) (a) から摂動を解いたスペクトル。(c) 計算のスペクトル。回転線の帰属は、 ${}^k\Delta J_k(J'')$ で表す。

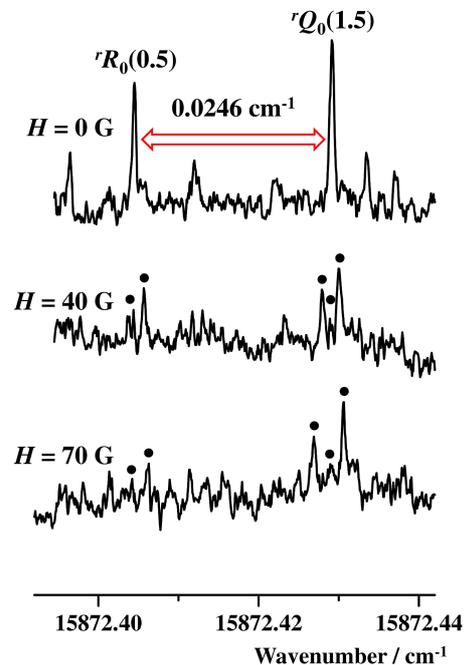


図 2. $^{14}\text{NO}_3$ の蛍光励起スペクトルと磁場効果。(レーザーの偏光と磁力線が平行な条件。)

[1] R. Fujimori, et al., J. Mol. Spectrosc. **283**, 10 (2013). [2] K. Tada, et al., J. Chem. Phys. **141**, 184307 (2014). [3] K. Tada, et al., J. Chem. Phys. **142**, 114302 (2015).