

# NO<sub>3</sub> ラジカル *B-X* 遷移 15900 cm<sup>-1</sup> バンドの高分解能レーザー分光

(神戸大院理<sup>a</sup>, 神戸大分子フォト<sup>b</sup>, 広島市大院情報<sup>c</sup>, 総研大<sup>d</sup>)

○平田 通啓<sup>a</sup>・笠原 俊二<sup>b</sup>・多田 康平<sup>b</sup>・石渡 孝<sup>c</sup>・廣田 榮治<sup>d</sup>

## High-resolution laser spectroscopy of NO<sub>3</sub> radical; *B-X* transition 15900 cm<sup>-1</sup> band

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

Michihiro Hirata<sup>a</sup>, Shunji Kasahara<sup>a</sup>, Kohei Tada<sup>a</sup>, Takashi Ishiwata<sup>b</sup>, Eizi Hirota<sup>c</sup>

NO<sub>3</sub> radical is one of the important models for understanding the intramolecular interactions in polyatomic radical species. Recently, we observed the rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of NO<sub>3</sub> around 15100 cm<sup>-1</sup> and analyzed the vibronic interaction of 0–0 band of *B-X* transition [1, 2]. In this study, we focused on the transition to the vibrationally excited *B*<sup>2</sup>E' state around 15900 cm<sup>-1</sup> and observed the rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of NO<sub>3</sub> in 15890–15920 cm<sup>-1</sup>. More than 2000 rotational lines, which seemed to have less regularity, were observed in this region. Then, we observed the Zeeman splitting of the rotational lines to assign clearly. We assigned a part of the rotational lines based on the observed Zeeman splitting patterns and the combination difference from the reported molecular constants of the ground state [3]. We found several vibronic bands in this region, which are similar to the 0–0 band.

**【序】** NO<sub>3</sub> ラジカルには 3 つの電子状態(*X*<sup>2</sup>A'<sub>2</sub>, *A*<sup>2</sup>E", *B*<sup>2</sup>E')が存在している事が知られている。これら 3 つの電子状態は互いに相互作用を起こす為、NO<sub>3</sub> は Jahn-Teller 効果などの状態間相互作用の解明という観点から興味深い分子である。近年、当グループの多田らは *B-X* 遷移 0–0 バンド(~15100 cm<sup>-1</sup>)の高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、*B* 状態の相互作用に関する知見を得ている[1, 2]。現在、我々は 15900 cm<sup>-1</sup> 付近の振電バンドに着目し、振動励起状態でのエネルギー準位構造および状態間相互作用の解明を試みている。本研究では、新たに 15890–15920 cm<sup>-1</sup> の高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行い、以前に観測した 15860–15890 cm<sup>-1</sup> と併せて、基底状態の分子定数[3]を用いた combination difference と Zeeman 分裂のパターンから回転線の帰属を行った。観測された一部の回転線の帰属に成功し、0–0 バンドでの結果と同様にこの領域には複数の振電バンドが存在している事を確認したので報告する。

**【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, 線幅 1 MHz)を用いた。試料として N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を使い、-5°C で N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 蒸気と Ar を混合させ、パルスノズルから真空チャンバー内部に噴出させた。パルスノズルの先端に設置したヒーターで N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を約 300°C に加熱し、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の熱分解(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>→NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)によって NO<sub>3</sub> を発生させた。発生した NO<sub>3</sub> はスキマー(直径 2 mm)とスリット(幅 1 mm)によって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事でドップラー効果による線幅の広がり減少させた。これにより、回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルを得た。観測された回転線の線幅は 30 MHz 程度であった。また、Zeeman 分裂の測定の際には分子線とレーザー光の交点に設置したヘルムホルツコイルに電流を流し、磁場を発生させた。色素レーザー光の一部を導入し、NO<sub>3</sub> の蛍光励起スペクトルと同時に周波数安定化エタロンの透過パターンと I<sub>2</sub> 分子のドップラーフリー吸収スペクトルを測定する事で、絶対波数を 0.0001 cm<sup>-1</sup> の精度で決定した。

**【結果と考察】** NO<sub>3</sub> の B 状態の振動励起状態への遷移である 15890-15920 cm<sup>-1</sup> の領域において、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。この領域には 2000 本以上の回転線が観測され、1 つの振電バンドとして予測されるよりも回転線が多く、非常に複雑なスペクトルである事が分かった。これは 0-0 バンドと同様の傾向であり、複数の振電バンドが重なって存在している為と考えられる。振電バンドがどのように分布しているかを確認する為、電子基底状態(v''=0)の N''=1, k''=0 の回転準位からの遷移について帰属を行った。

N''=1, k''=0 の回転準位はスピン回転相互作用によって 2 つの準位(J''=0.5, J''=1.5)に分裂する。B-X 遷移の遷移選択則  $\Delta k = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$  を考慮すると、これらの準位からの遷移として Fig.1 に示した 3 種類が考えられる。電子基底状態の分子定数[3]を用いると、これらの準位のエネルギー差は 0.0247 cm<sup>-1</sup> であると計算できる為、この間隔を持つ 2 本の回転線は 3 種類の遷移のいずれかであると考えられる。

観測したスペクトルには、この間隔を持つ 2 本の回転線が複数確認された。これらの 2 本組の帰属を確実にする為、Zeeman 分裂のパターンの違いから帰属を行った。0.0247 cm<sup>-1</sup> の間隔を持つ 2 本組の Zeeman 分裂のスペクトルの一例を Fig.2 に示す。このスペクトルから低波数側の回転線は分裂せず、高波数側の回転線は 2 本に分裂する事が分かり、<sup>2</sup>E'<sub>1/2</sub> の J'=0.5 への遷移であると帰属出来た。このようにして、その他の 0.0247 cm<sup>-1</sup> の間隔を持つ 2 本組についても帰属を行った。帰属を行った結果から、観測された領域には <sup>2</sup>E'<sub>1/2</sub> と <sup>2</sup>E'<sub>3/2</sub> が存在している事が分かった。発表では、以前に測定した 15860-15890 cm<sup>-1</sup> の領域と併せて帰属を行った結果を報告する。

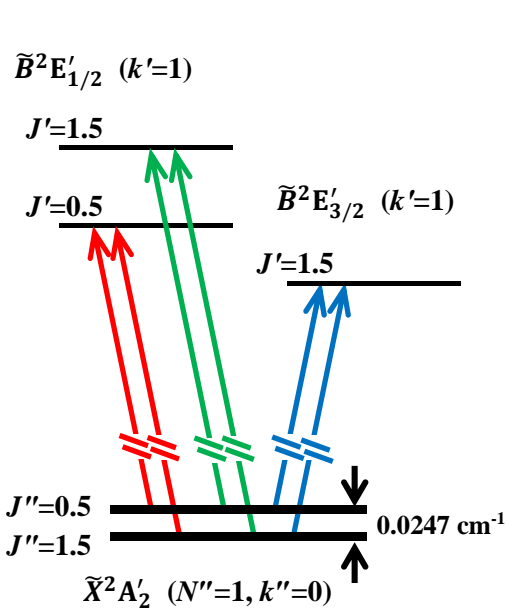


Fig.1

基底状態の N''=1, k''=0 の回転準位から B 状態の <sup>2</sup>E'<sub>1/2</sub> と <sup>2</sup>E'<sub>3/2</sub> への遷移を表した模式図

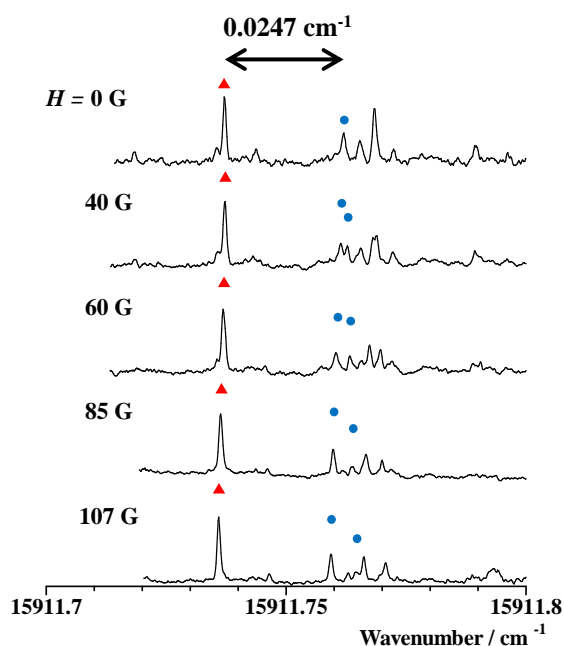


Fig.2

Zeeman 分裂のスペクトル  $\pi$ -pump ( $H // E$ ),  $\Delta M_J = 0$

- [1] K. Tada, W. Kashihara, M. Baba, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.*, **141**, 184307 (2014)  
 [2] K. Tada, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Mol. Spectrosc.*, **321**, 23 (2016)  
 [3] K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, and I. Tanaka, *Chem. Phys.*, **231**, 193 (1998)