

NO₂ラジカルの 595-686 nm 領域の高分解能レーザー分光

¹神戸大分子フォト, ²京大院工
○笠原俊二¹, 平田通啓¹, 吉澤匠¹, 上田翔也¹, 多田康平²

High-resolution laser spectroscopy of NO₂ radical in the region of 595-685 nm

○Shunji Kasahara¹, Michihiro Hirata¹, Takumi Yoshizawa¹, Shoya Ueda¹, Kohei Tada²
¹ *Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan*
² *Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 Rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $A^2B_2 \leftarrow X^2A_1$ electronic transition of ¹⁴NO₂ radical have been observed for 595-685 nm region by crossing a jet-cooled molecular beam and a single-mode dye laser beam at the right angles. In the observed region, the ${}^qR_0(0)$ lines were observed for more than 80 vibronic bands, and their hyperfine splitting line, which is the transitions from the $X^2A_1(v''=0, k''=0, N''=1, F_1$ and $F_2)$ to the $A^2B_2(v', k'=0, N'=0, F_1$ and $F_2)$, were observed. The hyperfine interaction constants; the Fermi contact interaction constants and the dipole-dipole interaction constants were determined, and the interaction between the A^2B_2 and the other electronic states will be discussed.

【序】 二酸化窒素 (NO₂) は安定なラジカルであり代表的な窒素酸化物であるため、大気化学の視点や分子科学の視点から興味深く、数多くの研究がなされている。特に、分光学においては可視光領域に強い吸収を持つため、幅広い領域でのスペクトル観測が報告されている。この可視領域の強い吸収遷移はおもに基底状態 X^2A_1 状態から電子励起状態 A^2B_2 状態への遷移と考えられるが、観測される振電バンドは非常に複雑であることが知られ、これは、基底状態の高振動励起状態とのカップリングによると考えられている[1]。特に、高分解能分光により各回転線の超微細分裂を観測することで、超微細分裂の大きさから基底状態である 2A_1 状態の寄与が考察されている[2-5]。我々は近年、硝酸ラジカル (NO₃) の可視領域における $B^2E' - X^2A_2'$ 遷移の高分解能レーザー分光を進めており[6]、その際に、NO₂ の観測も同時に行うため、NO₂ に関しても高分解能での観測データが蓄積しつつある。そこで、本研究では、観測された NO₂ $A-X$ 遷移の幾つかのバンドの回転構造と超微細分裂について解析を行い、超微細相互作用定数を決定することで NO₂ の相互作用に関する知見を得たので報告する。

【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、色素 DCM、線幅 数 MHz) を用いた。NO₂ ガスは He ガスと共にパルスノズル(φ0.8 mm)から真空チャンバー内に噴出した。その後、スキマー (φ1 mm) とスリット (幅 1 mm) に通して並進方向の揃った分子線とした。分子線とレーザー光と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、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。その際、球面鏡と回転楕

円片面鏡を組み合わせた高輝度反射集光鏡を分子線とレーザー光の交点に設置し、励起分子からの蛍光の検出効率を高めた。また、同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルと安定化エタロンの透過パターンから、レーザー光の絶対波数を $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。

【結果と考察】 $14570\text{--}16800 \text{ cm}^{-1}$ の領域にある振電バンド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。例として、 15435 cm^{-1} 付近で観測された ${}^4R_0(0)$ 回転線の超微細分裂をエネルギー準位のスキームとともに図 1 に示す。 ${}^4R_0(0)$ 回転線はラジカルであるため、電子スピン $s = 1/2$ による微細分裂によって 2 本に分裂し、さらに ${}^{14}\text{N}$ の核スピン $I=1$ により超微細相互作用によって分裂している。これらの分裂からスピン-回転相互作用定数と超微細相互作用定数(おもにフェルミ接触相互作用定数)を決定した。図 2 に 16320 cm^{-1} 付近で観測された ${}^4R_0(0)$ 回転線と確認のため観測した ${}^4P_0(2)$ 回転線を示す。図 1 と比べ、 ${}^4R_0(0)$ 回転線において電子スピンによる分裂が逆転すると共に、低波数側の超微細分裂が大きく変化している。同様に、観測領域において 82 個のバンドについて ${}^4R_0(0)$ 回転線の観測を行い、スペクトル強度、スピン回転相互作用、超微細相互作用などの変化から、振電相互作用に関する考察を行った。

【参考文献】

1. R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **63**, 4977 (1975).
2. C. A. Biesheuvel, D. H.A. ter Steege, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, J. G. Snijders, and S. Stolte, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 515 (1997).
3. C. A. Biesheuvel, J. Bulthuis, M. H. M. Janssen, S. Stolte, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **109**, 9701 (1998).
4. G. Persch, H. J. Vedder, and W. Demtröder, *J. Mol. Spectrosc.* **123**, 356 (1987).
5. J. Xin, S. A. Reid, F. Santoro, and C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.* **115**, 8868 (2001).
6. K. Tada, W. Kashiara, M. Baba, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).

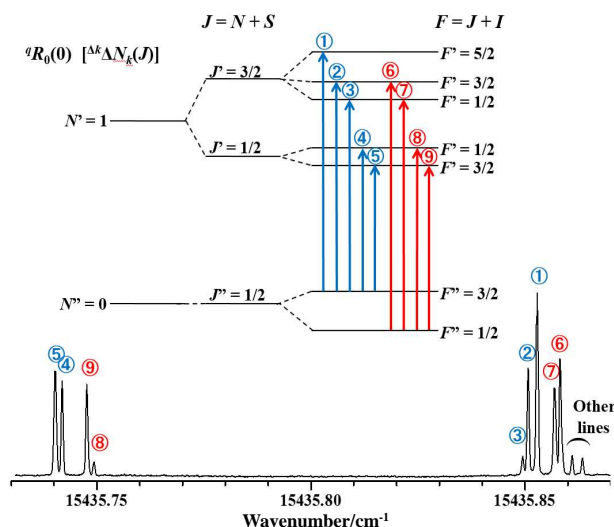


Fig. 1. Observed hyperfine structure of the ${}^4R_0(0)$ line around 15435.8 cm^{-1} with energy level diagram.

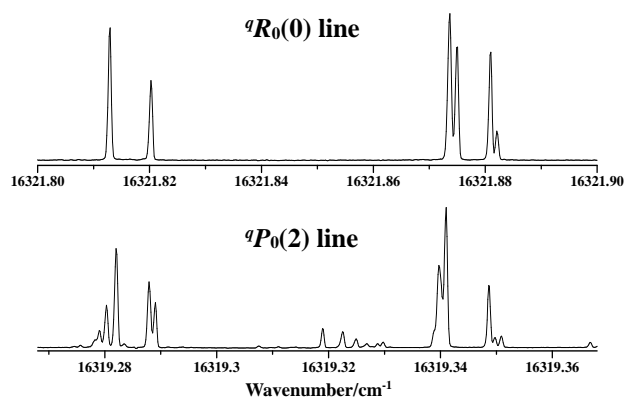


Fig. 2. Observed hyperfine structure of the ${}^4R_0(0)$ and ${}^4P_0(2)$ lines for 16320 cm^{-1} region.