

NO₂ ラジカルの電子遷移における超微細分裂

¹神戸大分子フォト, ²京大工
○笠原 俊二¹, 吉澤 匠¹, 平田 通啓¹, 多田 康平²

Hyperfine splitting in the electronic transition of NO₂ radical

○Shunji Kasahara¹, Takumi Yoshizawa¹, Michihiro Hirata¹, 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 $^{14}\text{NO}_2$ radical have been observed for 14500-16800 cm^{-1} energy region by crossing a single-mode laser beam perpendicular to a collimated molecular beam. In the observed region, the ${}^qR_0(0)$ lines ($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$ transition) were observed for more than 80 vibronic bands, and their hyperfine interaction constants; the Fermi contact interaction constants and the dipole-dipole interaction constants were determined. The determined Fermi contact interaction constants in the 14500-16100 cm^{-1} region were found to be intermediate in magnitude between those in lower and higher energy region reported by other groups. On the other hand, a sharp decreasing of the Fermi contact interaction constant was found in 16 200 – 16 600 cm^{-1} region, and it may be caused by the interaction with the other electronic state.

【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。さらに、可視光領域に強い吸収を持ち、電子スピンによる微細分裂、核スピンによる超微細分裂が観測されるなど興味深い特徴があるため、幅広い領域でのスペクトル観測が報告されている。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おり[2-5]、我々も 14500-16100 cm^{-1} の領域について各振電バンドの ${}^qR_0(0)$ 回転線 ($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$) の超微細分裂を観測して NO₂ の相互作用に関する知見を得た[6]。図 1 に Fermi 接触相互作用定数のバンド依存性を示す。図でも明らかのように、16200 cm^{-1} 付近の ${}^qR_0(0)$ 回転線において超微細構造の異常が見出された。本研究

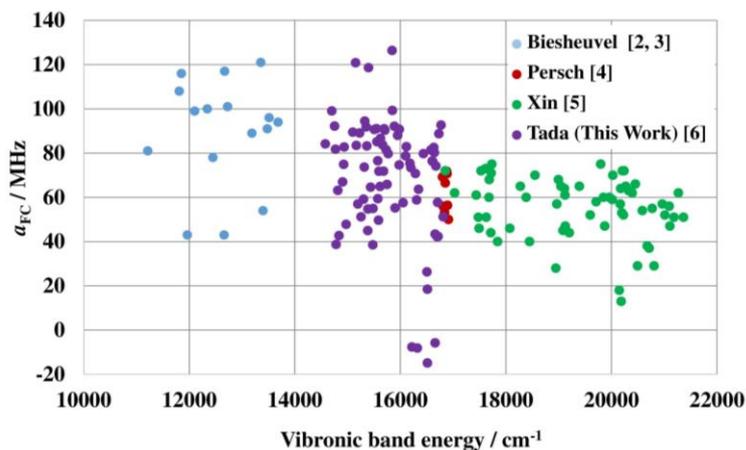


Fig. 1. Fermi contact interaction constants vs. the vibronic energy

では、異常のあった振電バンドについて回転構造の全体像を詳細に観測し、回転線の解析と各回転線の超微細分裂から相互作用に関する知見を得ることを目的に研究を行った。

【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、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、球面鏡と回転楕円体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±0.0001 cm⁻¹の精度で決定した。

【結果と考察】これまでの 14570-16800 cm⁻¹ の領域にある振電バンドの ^qR₀(0) 回転線の超微細分裂の観測において、多くのバンドで同程度の超微細分裂を示しているのに対し、16200 cm⁻¹ 付近に分裂の様子が大きく異なるバンドを数個見出し、これを他の電子状態との相互作用によると考察した。これらのバンドについて、^qR₀(0)以外の回転線についても回転構造と超微細分裂の観測

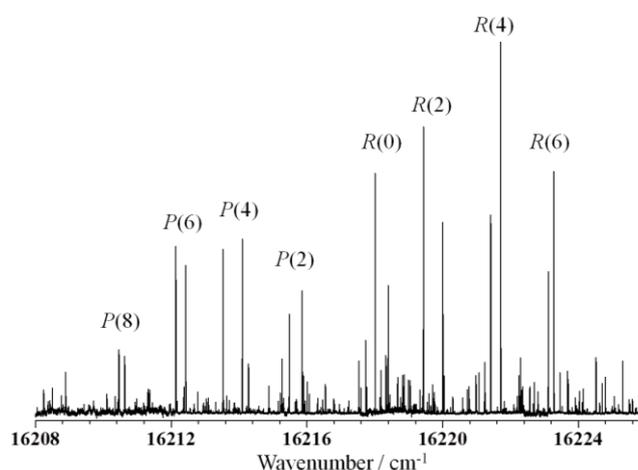


Fig. 2. Observed rotational structure of the 16218 cm⁻¹ band.

を行った。例として、16218 cm⁻¹ 付近で観測された振電バンドを図 2 に示す。このバンドでは ^qR₀(0)の超微細構造の異常以外は通常バンドと大きな違いは見られなかった。同様に 16320 cm⁻¹ 付近のバンドについてもバンド全体の観測を行ったが、こちらのバンドは複数のバンドが同じ領域に混在しており、回転構造が複雑になっていることが判明した。現在、回転構造の解析と超微細分裂の比較などを遂行しており、これらの結果と励起状態における相互作用について考察する。

【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, M. Hirata, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **147**, 164304 (2017).