

NO₂ ラジカルの A-X 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト^a, 京大工^b) ○笠原俊二^a・吉澤匠^a・平田通啓^a・多田康平^b

High-resolution Laser Spectroscopy of A-X Transition of NO₂ Radical

(Kobe Univ.^a, Kyoto Univ.^b) Shunji Kasahara^a, Takumi Yoshizawa^a, Michihiro Hirata^a, Kohei Tada^b

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 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、幅広い領域でのスペクトル観測が報告され、数多くの研究がなされている。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。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]。さらに、16200 cm⁻¹ 付近の幾つかのバンドについては超微細分裂に異常が見られたため、これらの回転構造の全体像を観測し、回転線の解析と相互作用に関する知見を得ることを試みた。

【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(ϕ 0.8 mm)から真空チャンバー内に噴出した。その後、スキマー (ϕ 1 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。集光鏡の上下にヘルムホルムコイルを設置して 500 G までの磁場がかけられるようにして、磁場によるスペクトル線の変化の観測も行った。レーザー光の絶対波数は、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、 ± 0.0001 cm⁻¹ の精度で決定した。

【結果と考察】 14570-16800 cm^{-1} の領域にある振電バンドについて、 ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂の観測を行った結果、これまでに観測されたほかの領域の超微細分裂の大きさと同様であり、振電バンドのエネルギーが大きくなるにつれて超微細分裂も小さくなる傾向が見られた。観測された ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂を3つの振電バンドについて図1に示す。また、これらの分裂パターンの帰属を図2に示す。図1の上段と中段の2つのバンドは同じような分裂パターンを示しているが、下段の16321 cm^{-1} バンドについては、 $J=3/2$ への遷移が異なり、図2の①②③および⑥⑦が分裂していない。このように通常バンドとは異なる超微細分裂を示すバンドは16200-16600 cm^{-1} 付近でのみ観測された。そこで、異常の観測された16218 cm^{-1} バンドと16321 cm^{-1} バンドについて、 ${}^qR_0(0)$ 以外の回転線についても回転構造と超微細分裂の観測を行った。16218 cm^{-1} バンドでは ${}^qR_0(0)$ の超微細構造以外は通常バンドと大きな違いは見られなかったが、16321 cm^{-1} バンドで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、通常振電バンドも加えて、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。

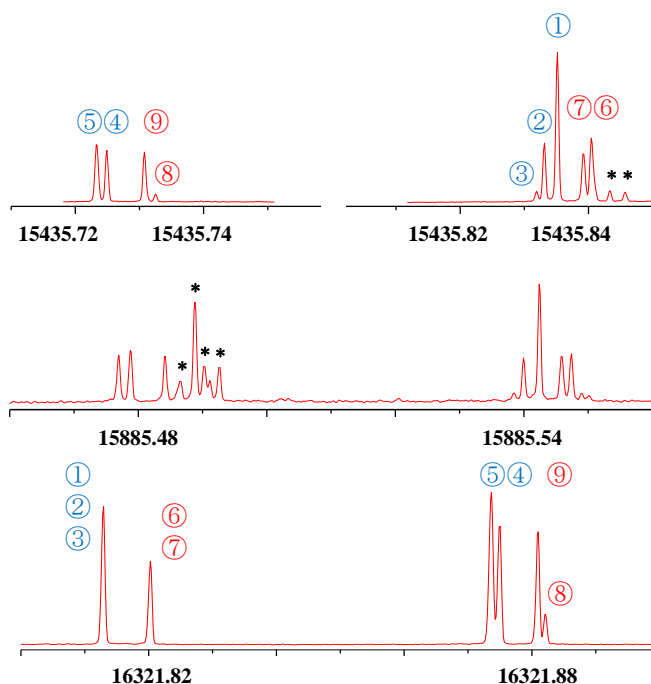


図1. ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂の例(0.1 cm^{-1}).
上段：15435 cm^{-1} バンド、中段：15885 cm^{-1} バンド、
下段：16321 cm^{-1} バンド (*は ${}^qR_0(0)$ 以外の回転線)

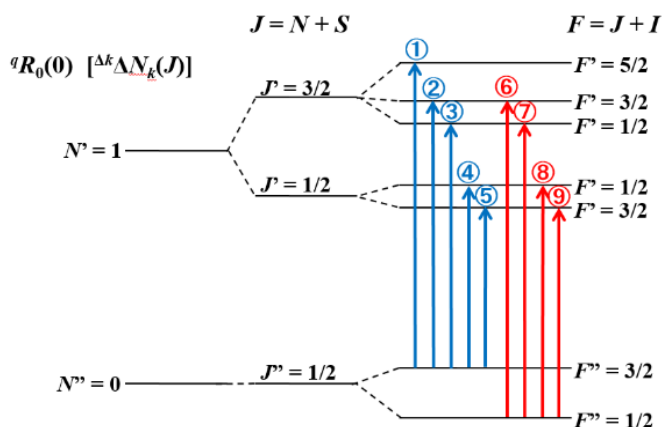


図2. ${}^qR_0(0)$ 回転線の超微細分裂のエネルギー準位

【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).