

NO₂ ラジカルの 610-630 nm 領域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・多田康平^b・平田通啓^a・吉澤匠^a

High-resolution Laser spectroscopy of NO₂ radical in 615-630 nm region

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

Hyperfine-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $A\ ^2B_2 \leftarrow X\ ^2A_1$ electronic transition of ¹⁴NO₂ radical have been observed for the vibronic bands around 15885, 16218, and 16321 cm⁻¹ by crossing a single-mode laser beam perpendicular to a collimated molecular beam. Recently, we reported the hyperfine structure of the ${}^qR_0(0)$ lines ($k = 0, N = 1 \leftarrow 0$ transition) in 14500-16800 cm⁻¹ energy region. The determined Fermi contact interaction constants shows a sharp decreasing in 16200-16600 cm⁻¹ region, and it may be caused by the interaction with the other electronic state. In this work, we have observed the rotational structure for 15885, 16218, and 16321 cm⁻¹ bands to find the perturbations.

【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。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、高分解能分光によって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]、近年、我々のグループでも 14500-16800 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 にフェルミ接触相互作用定数の振電エネルギー依存性を示す。そのうち、15885、16218、16321 cm⁻¹ 付近の3つのバンドについて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。

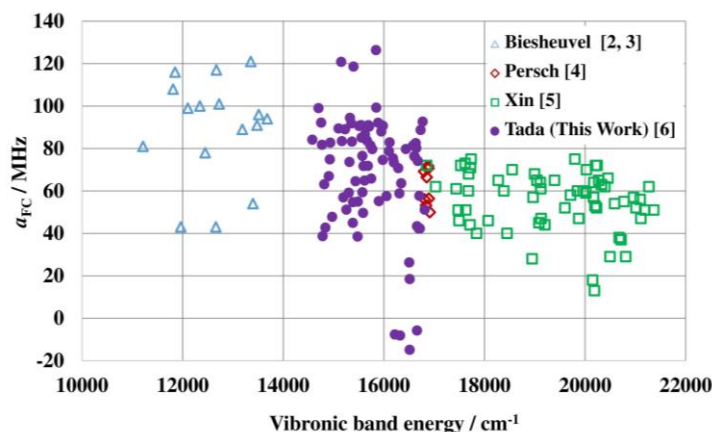


図 1. フェルミ接触相互作用定数の振電バンド依存性

【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(市販)は Ar ガス 1.5 atm と共にパルスノズル(ϕ 1 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ツコイルを設置することにより 500 G までの磁場が印加できるようにして、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、 $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。

【結果と考察】 以前、 $^{14}\text{NO}_3$ を観測した時に $^{14}\text{NO}_2$ の信号と区別するために観測した 15885 cm^{-1} バンドの回転構造を観測していたので、その回転構造の解析を行った。観測されたバンドの全体像を図 2 に示す。回転線の帰属にはすでに報告されている基底状態の回転準位および超微細準位間の combination differences を利用して $k = 0$ および $k = 1$ の回転線について確実な帰属を行うことができた。その結果、比較的相互作用の影響の少ないと思われていた 15885 cm^{-1} バンドでさえ、相互作用により回転線が分裂し手居ることが明らかとなった。

一方、フェルミ接触相互作用定数に異常が観測された 16218 cm^{-1} バンドと 16321 cm^{-1} バンドについても、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のコールド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。これらの回転構造についても同様に基底状態の combination differences を利用して確実な帰属を行いつつある。

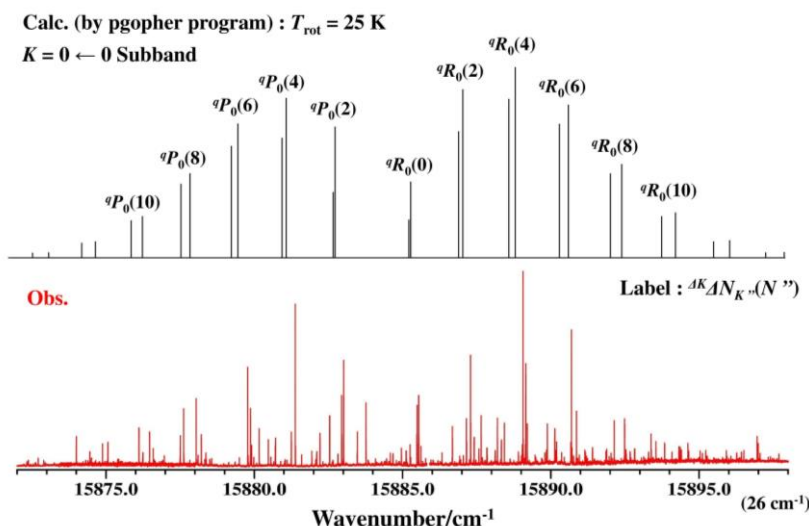


図 2. 観測された 15885 cm^{-1} バンドの回転構造

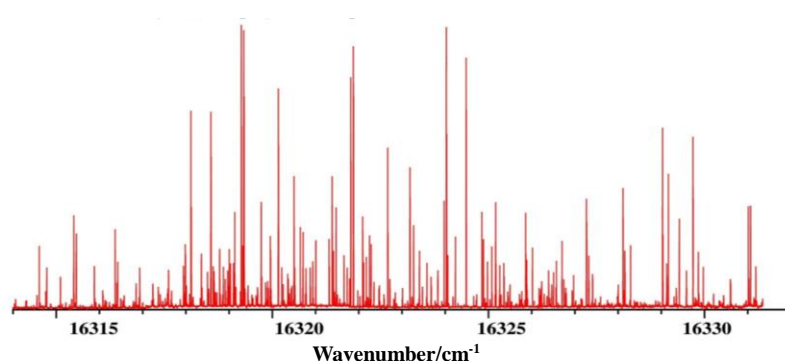


図 3. 観測された 16321 cm^{-1} バンドの回転構造

【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).