

## NO<sub>2</sub> ラジカルの 615-670 nm 領域の高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト<sup>1</sup>、神戸大院理<sup>2</sup>) ○笠原 俊二<sup>1</sup>、多田 康平<sup>1</sup>、平田 通啓<sup>2</sup>

### High-resolution laser spectroscopy of NO<sub>2</sub> radical in the region of 615-670 nm

(Kobe Univ.) ○Shunji Kasahara, Kohei Tada, Michihiro Hirata

【序論】 二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) 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]。一方、我々は近年、硝酸ラジカル (NO<sub>3</sub>) 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、NO<sub>2</sub> の観測も同時に行うため、NO<sub>2</sub> につい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 NO<sub>2</sub>  $A-X$  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 NO<sub>2</sub> 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 Nd<sup>3+</sup>: 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レーザー (Coherent CR699-29、色素 DCM、線幅 数 MHz) を用いた。NO<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup> の精度で決定した。

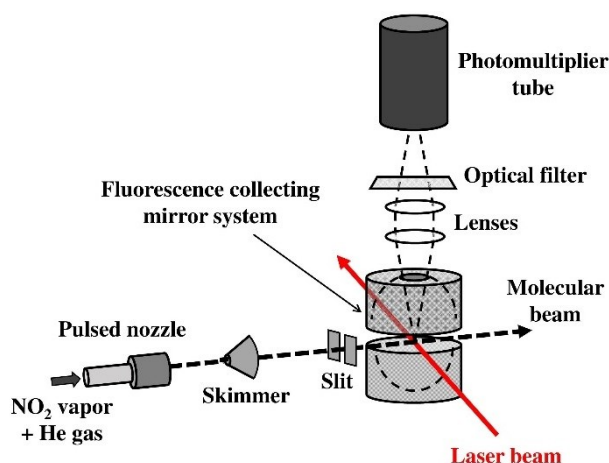


図 1. 実験配置図(真空チャンバー部分)

【結果と考察】 15000-16200  $\text{cm}^{-1}$  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系高齢期スペクトルを観測した。例として、15435  $\text{cm}^{-1}$  付近で観測された回転線を図 1 に示す。上段が観測された回転スペクトル、下段が Smalley らによって報告されている分子定数を用いて PGOPHER プログラムによって計算されたスペクトルである。計算のスペクトルでの回転線の分裂は微細分裂であり、観測された回転線はさらに超微細相互作用によって分裂している。このうち、 ${}^qR_0(0)$  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 2 に示す。解析の結果、このバンドについての分子定数と超微細相互作用定数(フェルミ接触相互作用定数)を決定した。同様に、15000-16200  $\text{cm}^{-1}$  の領域において 10 個のバンドについて観測を行い、それらの超微細相互作用定数を決定した。これまでに超微細相互作用定数が報告されている 11200-13680  $\text{cm}^{-1}$ [2,3]、および 16790-21500  $\text{cm}^{-1}$ [4,5]の領域に加えて、振電相互作用に関する考察を行った。

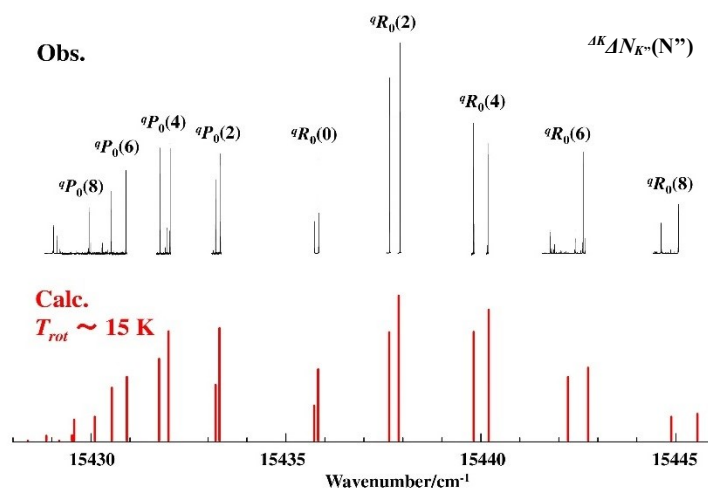


図 1. 蛍光励起スペクトル (15435  $\text{cm}^{-1}$  バンド)

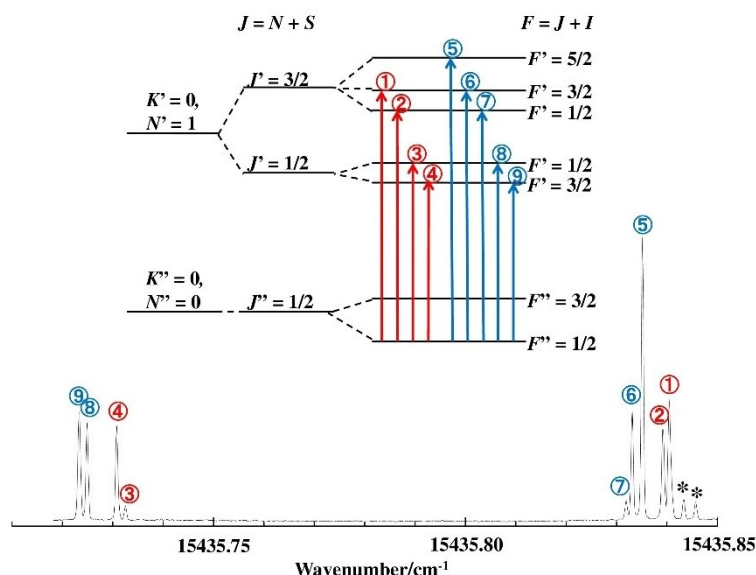


図 2.  ${}^qR_0(0)$  遷移の超微細分裂 (15435  $\text{cm}^{-1}$  バンド)

\*は他の回転線を示す。

## 【References】

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. Kashihara, M. Baba, T. Ishiwata, E. Hirota, and S. Kasahara, *J. Chem. Phys.* **141**, 184307 (2014).