

1B19 ジベンゾフラン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト¹⁾・京大院理²⁾・分子研³⁾)

○笠原俊二¹⁾, 山脇三知¹⁾, 馬場正昭²⁾, 山中孝弥³⁾

[序] 近年、環境問題にもなっているダイオキシン類はジベンゾ-*p*-ジオキシンやジベンゾフラン(図 1)の基本骨格に塩素が結合することで異性体を含めさまざまな分子構造を持ち、その毒性は分子構造により異なっている。また、芳香族化合物であるジベンゾフランは比較的高い対称性を持っており、内部転換、分子内振動再分配、項間交差などの励起分子の緩和過程を観測するうえでも興味深い。そこで、我々はジベンゾフラン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移について、パルスレーザーを用いた低分解能スペクトルの観測により振電バンドの情報を得るとともに[1]、0-0 バンドと $0^0_0+443 \text{ cm}^{-1}$ バンドについて、単一モードレーザーを用いた分子線・レーザー交差法による超高分解能スペクトルを観測し、回転スペクトルの解析から S_1 は 1A_1 状態であること、決定した分子定数から基底・励起状態ともに高い平面性を持つことを明らかにした[2]。本研究では、状態間相互作用の観測を目的としてさらに高波数側のバンドの超高分解能スペクトル観測を行うとともに、磁場によるスペクトル線の変化(ゼーマン効果)の観測を行った。

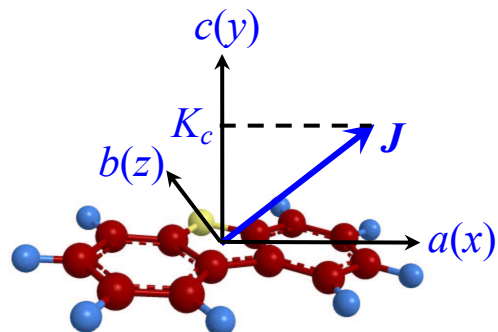


図 1. ジベンゾフラン分子

[実験] 単一モード波長可変リングレーザー (Coherent CR699-29 線幅 1MHz) の出力光を第二次高調波発生用外部共振器 (Spectra Physics WavetrainSC) に入射して、単一モード紫外レーザー光 [線幅 2 MHz, 出力 25 mW] を得た。ジベンゾフラン (Wako, 純度 98 %) はエタノールにて再結晶したあと、およそ 150 °C に加熱し、その蒸気を 2 気圧の Ar ガスと混合し、パルスノズル ($\phi 0.8 \text{ mm}$) より差動排気型チャンバーに噴出させ、スキマー ($\phi 1 \text{ mm}$) により並進方向の揃った分子線を生成した。分子線と紫外レーザー光を直交させて、励起分子の発光を光電子増倍管で検出し、単一光子計数法により測定して、超高分解能蛍光励起スペクトルを得た。また、レーザー光と分子線が直交する場所に電磁石を設置して、スペクトル線の磁場による変化を観測した。この時、レーザー光の偏光は磁場に対して垂直とした。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により $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。このほかにも、 S_2 状態に関する情報を得るため、低分解能スペクトルの測定も行った。

[結果と考察] 分子線・レーザー交差法を用いてジベンゾフランの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移について、0-0 バンドから $0^0_0+1335 \text{ cm}^{-1}$ バンドまでのいくつかの振電バンドについて超高分解能スペクトルの観測を行い、回転線まで分離したスペクトルを観測することができた。なかでも、0-0 バンドで 5291 本、 $0^0_0+443 \text{ cm}^{-1}$ バンドで 3047 本の回転線を帰属することができ、分子定数を高い精度で決定することができた[2]。図 2 に $0^0_0+443 \text{ cm}^{-1}$ バンドの *P* 枝の領域の超高分解能スペクトルの一部を示す。中段が観測されたスペクトルとその帰属の一部で、下段が決定し

た分子定数から計算して得られたスペクトルで、細部にわたりよい一致を示している。また、外部磁場を印加したところ、Zeeman 効果に起因するスペクトル線の広がりを観測することができた。図 2 の上段に 1.8 Tesla の磁場を印加したときのスペクトルを示す。スペクトル線は、特に $K_a = 0$ のとき強度が大きく減少するとともに、線幅が増大しており、スペクトル線の広がりに回転量子数 (J, K) の依存性があることを見出した。0-0 バンドにおいても、外部磁場の存在下において、Zeeman 効果に起因するスペクトル線の広がりを見出すことができ、同様の (J, K) 依存性が見られた。Zeeman 分裂の大きさは、 J を一定にしたとき $K_a = 0$ で最大、すなわち、 $K_c (=J - K_a)$ の増大に伴い増加することから、磁気モーメントは面外 (c 軸方向) を向いていることが分かった。 (J, K) 依存性があり、広がりが大きくないことから、三重項の関与は小さく、磁場の広がりは J - L coupling に起因すると考えられる。これは、ベンゼンやナフタレンと同様の結果を示している[3]。

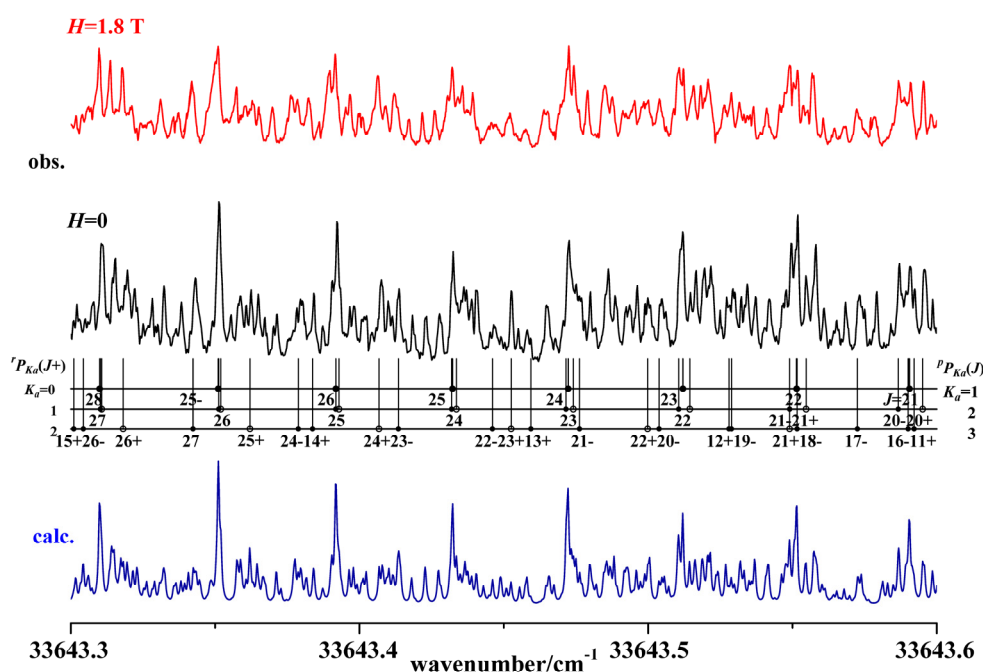


図 2. 観測されたジベンゾフラン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの高分解能スペクトルの一部
 中段：磁場の無いときの P 枝の領域のスペクトルの一部。帰属の一部も示した。
 下段：帰属および解析の結果から決定した分子定数より計算したスペクトル。
 上段：磁場を $H = 1.8$ T かけた時に観測されたスペクトル。

-
- [1] M. Yamawaki, Y. Tatamitani, A. Doi, S. Kasahara, and M. Baba, *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 49 (2006).
 [2] M. Baba, K. Mori, M. Yamawaki, K. Akita, M. Ito, S. Kasahara, and T. Yamanaka, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10000 (2006).
 [3] H. Kato, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)