

(神戸大分子フォト¹⁾・京大院理²⁾ 笠原俊二¹⁾, 山脇三知¹⁾, 馬場正昭²⁾

[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研究するうえでも興味深い。我々はジベンゾフラン分子の S_1 - S_0 遷移(バンドオリジン 33644.3 cm^{-1})について、パルスレーザーを用いた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、磁場によるスペクトル線の変化(ゼーマン効果)の観測とその解析を中心に研究を展開した。このとき、 S_2 状態の情報が必要になったため、 S_2 - S_0 遷移についてもパルスレーザーを用いた低分解能スペクトルの観測を行い、 S_2 - S_0 遷移のバンドオリジンを 41095 cm^{-1} と決定した。また、 S_1 - S_0 遷移のさらに高波数側のバンドの超高分解能スペクトルの観測も行った。

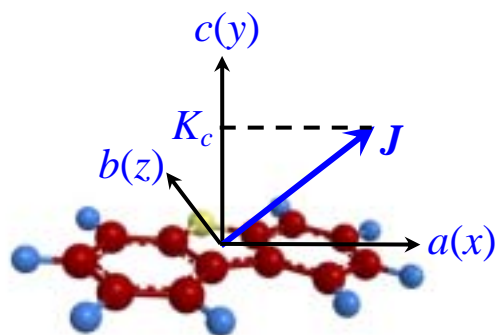


図 1. ジベンゾフラン分子

[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 (0.8 mm) より差動排気型チャンバーに噴出させ、スキマー (1 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、 S_2 状態に関する情報を得るため、パルスレーザーと超音速ジェットを用いて 0.2 cm^{-1} の分解能での S_2 - S_0 遷移の振電バンドのスペクトル測定も行った。

[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 - 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。図 2 に観測された各振電バンドの超高分解能分光スペクトルを示す。これらのうち、0-0 バンドのみが *b*-type

遷移で、残りの 0_0^0+443 , 0_0^0+857 , 0_0^0+1149 , 0_0^0+1335 cm^{-1} の各バンドは a -type 遷移であった。0-0 バンドが b -type 遷移であることから、 S_1 状態は 1A_1 状態であることを明らかにし、他の a -type 遷移を示す振電バンドは S_2 1B_2 状態から振電相互作用によって強度を借りることで強く観測されているとした。これは、ナフタレンと同様の現象である。回転線の解析については、0-0 バンドは 5291 本、 0_0^0+443 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]。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。この広がりは磁場を 1.8 Tesla まで印加することでようやく観測されるもので、Zeeman 分裂が小さいことから三重項状態とのカップリングは小さいと考えられる。また、Zeeman 分裂に回転量子数 (J , K) の依存性があることを見出した。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 S_2 状態との 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]。そこで、今回観測した S_2 状態のエネルギーを用いて Zeeman 分裂の大きさを計算して比較したところ、よい一致が見られた。

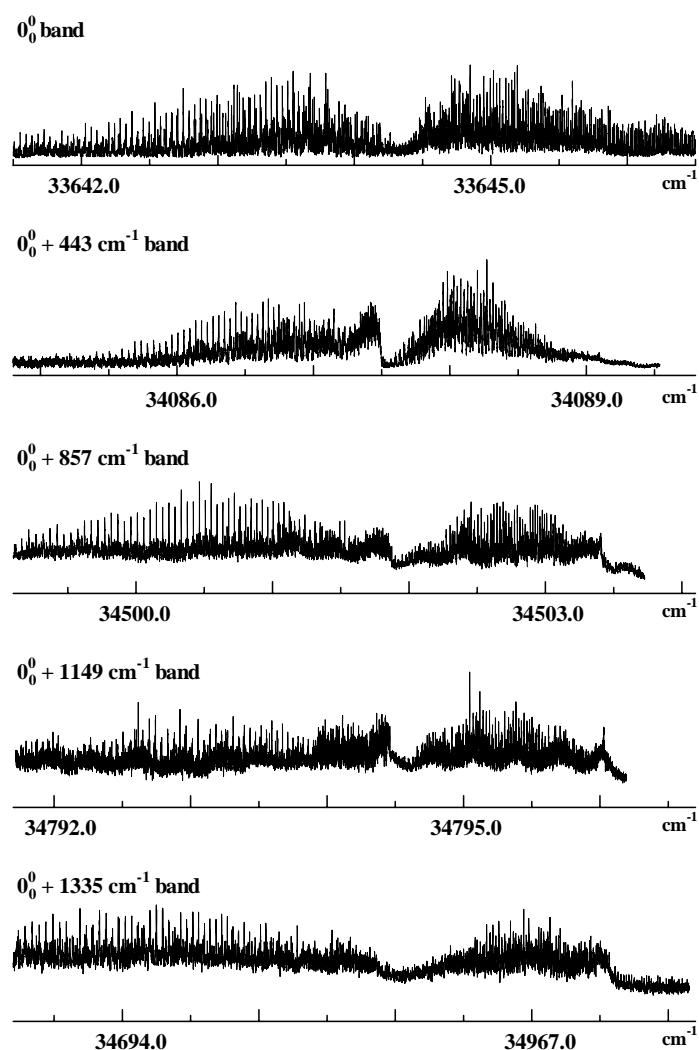


図 2. 観測されたジベンゾフラン S_1 \rightarrow S_0 遷移の超高分解能スペクトル

-
- [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.* **A110**, 10000 (2006).
 [3] H. Kato, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)