

二酸化硫黄 SO_2 の $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移の高分解能レーザー分光

High-resolution Laser spectroscopy of the $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ transition of SO_2

(京都大学・院理¹⁾, 分子研²⁾) ○芦澤 則孝¹⁾, 小若 泰之¹⁾, 馬場 正昭¹⁾,
林 雅人²⁾, 三宅 伸一郎²⁾, 長谷川 宗良²⁾, 大島 康裕²⁾

【序論】我々の研究室ではこれまで多くの分子について励起状態ダイナミクスに関する研究を行ってきた。しかしながら、それらの知見は主に一重項状態間遷移を中心としたものであり、一重項-三重項遷移とその励起状態ダイナミクスに関する研究は未だ十分になされているとはいえない。これは分子の一重項-三重項遷移はスピン禁制 $\Delta S = 0$ により本質的に禁制遷移であり、摂動すなわちスピン-軌道相互作用によって一重項と三重項が混ざり合うことで一重項-三重項遷移が起こるので遷移強度が弱く、一重項-三重項遷移を十分精度よく観測することは非常に困難であるためである。我々の研究室では一重項-三重項遷移を観測するための実験装置を構築し、一重項-三重項遷移に関する励起状態ダイナミクスや遷移強度 [1]、スピン分裂等に関する知見を得ることを目指している。三原子分子という簡単な系である二酸化硫黄 SO_2 は重原子効果により一重項-三重項遷移が起こりやすいとされており、今後一重項-三重項遷移の研究を行うためのプロトタイプとして最適である [2, 3]。そこで本研究では、 SO_2 の $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移の回転線まで分離した高分解能スペクトルを観測、解析することを試みた。

【実験】図 1 に実験装置図を示した。CW 単一モードレーザー光のパルス増幅によって得られたレーザー光の第 2 高調波を光源とした。試料は Ar ガスとともに高真空チャンバー中に噴出し、レーザー光と直交させ、光電子増倍管でリン光を観測することで回転線まで分離した SO_2 の一重項-三重項遷移の高分解能スペクトルを得た。また、レーザー光と試料との交差部分には電磁石を配置し、Zeeman 効果によるスペクトル線の変化を観測できるようにした。

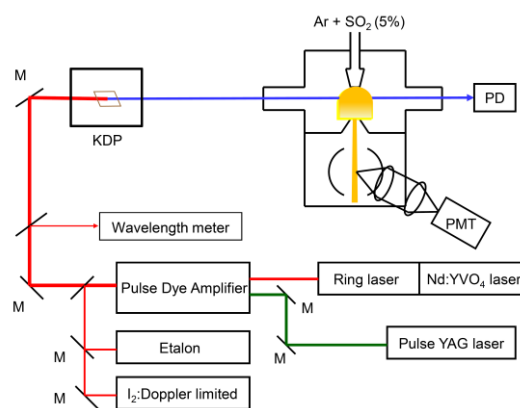


図 1. 実験装置図

【結果及び考察】図 2 は SO_2 の 3 つの軸すなわち a 軸, b 軸, c 軸のとり方と量子数を示す。また、図 3 は SO_2 の $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移の高分解能スペクトルとその帰属である。一重項-三重項遷移は非常に強度の弱い遷移であるが、今回構築した実験装置を利用することで、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。 $\text{SO}_2 : \tilde{a}^3B_1(010) -$

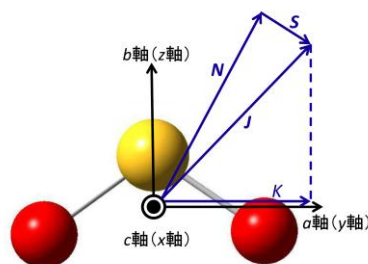


図 2. SO_2 の分子軸と量子数

$\tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移においては $\Gamma_T \times \Gamma_S = B_1$ となるので、Jon T. Hougen の論文 [1] に従えば、 $SO_2 : \tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移の遷移選択則は、

$$\Delta K = \pm 1$$

$$\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

である。今回観測したスペクトルについてこの選択則は明らかに成立していることがわかった。また、一重項-三重項遷移の回転線まで分離したスペクトルを観測すると、

三重項状態の3つのスピン副準位 F_1, F_2, F_3 のうちひとつだけが観測されると考えられる。これは、各スピン副準位のもつ対称性に起因するものである。しかし、実際に観測した $SO_2 : \tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移のスペクトルには F_1, F_2, F_3 すべてのスピン副準位への遷移が観測された。観測された各スピン副準位について、その遷移波数やその遷移強度を解析することで SO_2 のスピン分裂などに関する知見が得られる。

一方、三重項状態の分子は常磁性なので、分子に対する外部磁場の影響に関する情報を得ることは非常に重要である。特に Zeeman 効果によるスペクトル線の広がりには量子数に対する依存があるため、磁場を印加した状態で SO_2 の高分解能スペクトルを観測すれば三重項状態に関して新たな情報を得ることができ、また各ピークの帰属の確認も可能となる。そのため今後、観測された各スペクトル線について Zeeman 効果によるピークの広がりを詳細に観測することでスペクトル線の帰属の確認を行ない、さらに *ab initio* 計算で得られた回転定数と実験によって得られた回転定数と遷移エネルギーを比較、考察する予定である。

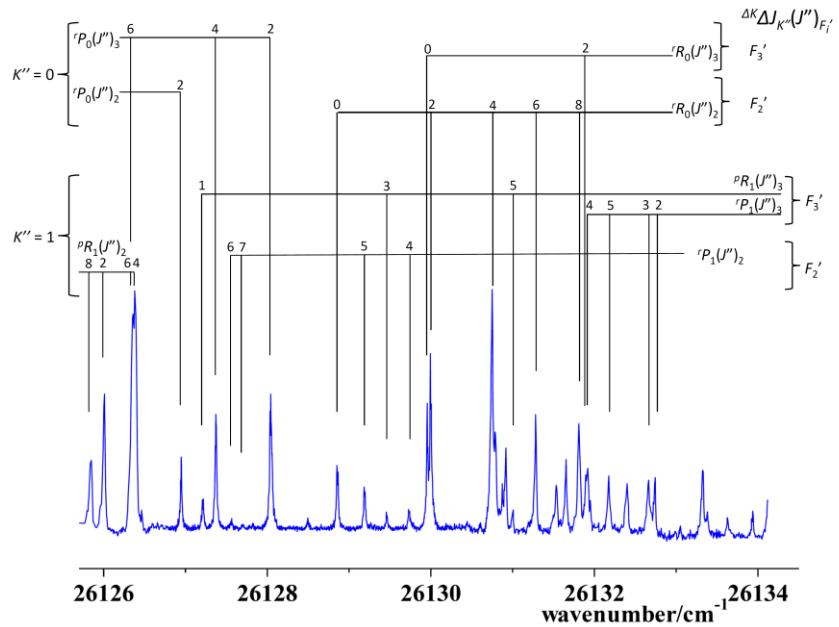


図 3. $SO_2 : \tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移の高分解能スペクトルと帰属

- [1] Jon T. Hougen, Can. J. Phys., 42, 433-451 (1964)
- [2] Cheng-Liang Huang, Shan-Shan Ju, I-Chia Chen, Anthony J. Merer, Chi-Kung Ni, and A. H. Kung, J. Mol. Spectrosc., 203, 151-157 (2000)
- [3] Cheng-Liang Huang, I-Chia Chen, Anthony J. Merer, Chi-Kung Ni and A. H. Kung, J. Chem. Phys., 114, 3, 1187-1193 (2001)