

SO₂ の $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移の高分解能レーザー分光と Zeeman 効果

(京都大院・理¹、分子研²) ○丸山 晃弘¹、小若 泰之¹、馬場 正昭¹、
林 雅人²、大島 康裕²

【序】我々はこれまで様々な分子について励起状態ダイナミクスに関する実験、研究を行ってきたが、それらの知見は主として一重項状態間の遷移を中心としており、一重項-三重項遷移およびその励起状態ダイナミクスに関して未だに十分に研究されているとは言いがたい。三重項状態はスピン-軌道相互作用によって一重項状態と混ざり合い、項間交差を引き起こすなど、励起ダイナミクスにおいてとても重要な状態である。しかし、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るので遷移強度は弱く、一重項-三重項遷移を十分に精度良く観測することは非常に困難である。そこで本研究で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いる [1]、三原子分子の二酸化硫黄 SO₂ 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とその Zeeman 効果の観測、解析を試みた。

【実験】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て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 SO₂ 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。

【結果と考察】図 1 は SO₂ の $\tilde{a}^3B_1(000) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移の高分解能スペクトル (25762.24 – 25779.87cm⁻¹) 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。また、得られたスペクトルに対して回転線の帰属を行い、最小二乗法により分子定数を得た。なお、SO₂ の基底状態の分子定数については

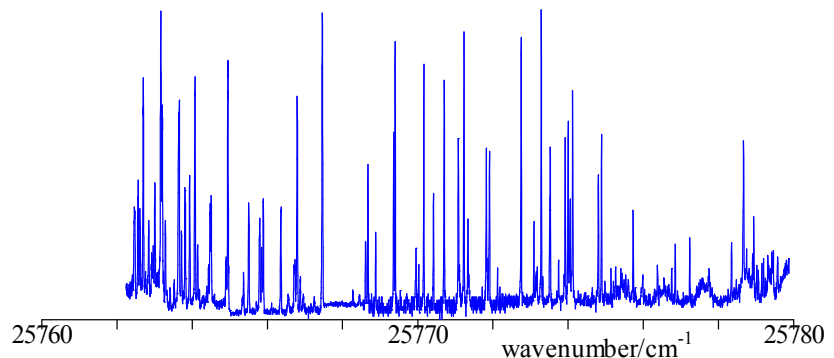


図 1 : SO₂ の $\tilde{a}^3B_1(000) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移の高分解能スペクトル

S.P.Belov らの論文の定数 [2] を利用した。決定した回転定数から SO₂ の結合長と結合角を求めた。その結果 S₀ 状態と T₁ 状態では平衡状態における結合長、結合角が大きく変化することが判明した。S₀ 状態と T₁ 状態で分子構造が大きく変化するという事は、S₀ 状態と T₁ 状態のポテンシャルエネルギー面が交差していることを示している。それは取りも直さず、S₀ 状態と T₁ 状態における分子構造の大きな変化により無輻射遷移が起きる確率が高くなることを示している。

また、SO₂ の $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移のスペクトルの 2 つのスペクトル線についてゼーマン

スペクトルを観測した。2つのピークはそれぞれ図2のように帰属される。これらのゼーマンスペクトルを解析したところ、 $K'=1$ でのゼーマン分裂は $N'=1$ のときスピン副準位 F_1, F_2, F_3 のエネルギー $E(F_1), E(F_2), E(F_3)$ に対し、 $E(F_1) > E(F_3) > E(F_2)$ であり、 $N'=2$ のときは $E(F_2) > E(F_1) > E(F_3)$ であるとわかった。この結果は、我々が解析によって得たスピン分裂から得られる結果によく一致していた。

今回の講演では新たに測定した、より広い範囲のスペクトル及びその帰属、解析やそこから決定される、より正確な分子定数に関して報告する予定である。今後は SO_2 の \tilde{a}^3B_1 状態のリン光寿命の測定と解析を行い、無輻射遷移がどのくらいの割合で起こっているのか研究する予定である。

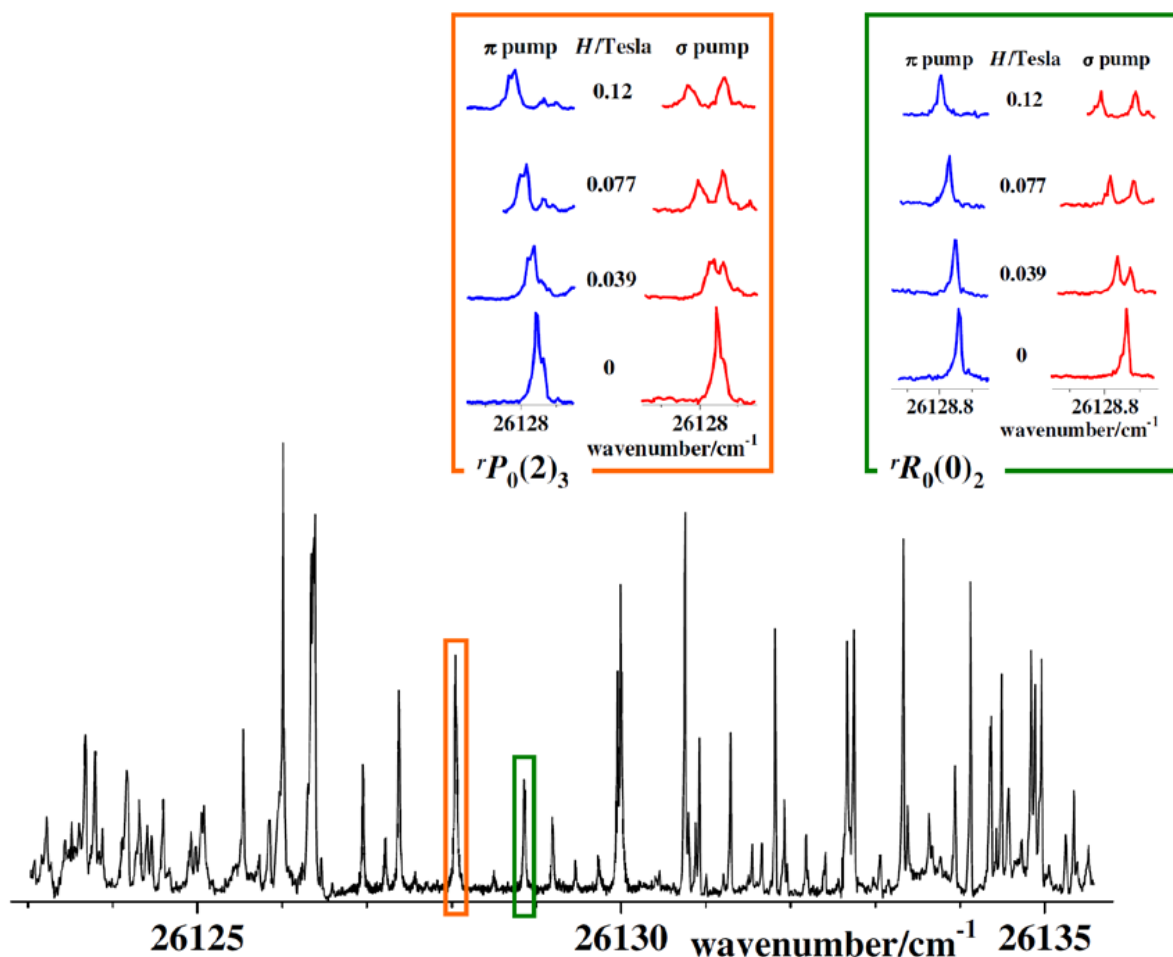


図2： $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$ 遷移のゼーマンスペクトル

【参考文献】 [1] 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)

[2] S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, I. N. Kozin, E. Klisch, G. Winnewisser, W. J. Lafferty and J. -M. Flaud, *J. Mol. Spectrosc.*, **191**, 17-27 (1998)