

高分解能りん光励起スペクトルによる三重項 SO₂分子の研究

(京都大学¹、分子科学研究所²) ○須崎浩生¹, 丸山晃弘¹, 馬場正昭¹, 鹿取俊治¹,
川畑 愛¹, 国重沙知¹, 林 雅人², 大島康裕²

Study on triplet state of SO₂ by high-resolution phosphorescence
excitation spectroscopy

(Kyoto Univ.¹, Institute for Molecular Science²) ○Hiroo Suzaki¹, Akihiro Maruyama¹,
Masaaki Baba¹, Toshiharu Katori¹, Megumi Kawabata¹, Sachi Kunishige¹,
Masato Hayashi², Yasuhiro Ohshima²

【序論】

励起三重項状態は、励起分子のダイナミクスで重要な役割を果たしていることが多い。その励起エネルギーや分子構造を明らかにするためには、孤立分子の高分解能スペクトルの測定が必要であるが、基底状態から三重項状態への光遷移は禁制であり、実験的な困難によりその例は少ない。近年、単一モードレーザー光のパルス色素増幅が開発され、エネルギー幅の小さい強力パルス光が得られるようになり、超音速ジェット中の分子について、高分解能りん光励起スペクトルを測定することが可能となった。本研究では、SO₂分子の $a^3B_1(0\ 0\ 0) - X^1A_1(0\ 0\ 0)$ バンドについて、回転およびスピン副準位への遷移を分離した高分解能スペクトルを観測し、その帰属を行った。さらに、そのいくつかの遷移については、外部磁場によるスペクトル線の分裂とシフトを観測することができた。ここでは、その実験と解析の結果を示し、孤立 SO₂ の三重項分子のエネルギー準位構造と性質について詳細に議論する。

【実験】

連続光の YAG レーザー(532nm)励起の単一モードチタンサファイアレーザー [Matisse, Sirah, $\Delta E = 0.0001\text{ cm}^{-1}$] の出力をパルス YAG レーザーと三段の色素セルを用いて増幅し、線幅 $\Delta E = 0.007\text{ cm}^{-1}$ のパルス光を得た。その第二高周波を SO₂ の超音速ジェットと垂直に交差し、励起された三重項 SO₂ 分子からのりん光を、回転楕円体面反射鏡を用いて集光し、光電子増倍管で検出した。ゲート付きの光子計数器によって、レーザー光照射後 $150\ \mu\text{s}$ までの 10 ショット当たりのりん光強度の信号を取り出し、レーザー光の波長を変化させながら記録して、りん光励起スペクトルを観測した。

【結果と考察】

図1は、超音速ジェット中のSO₂分子の $a^3B_1(0\ 0\ 0) - X^1A_1(0\ 0\ 0)$ バンドのりん光励起スペクトルを示したものである。回転定数およびスピン分裂定数はすでに Hallin らによって求められており[1]、ASYTOPプログラムを用いて各スピン副準位のエネルギーを計算した。その結果、ほとんどすべてのスペクトル線で計算値と観測値が 0.003 cm^{-1} 以下の誤差で一致し、確実な帰属をすることができた。

三重項状態のエネルギー準位については多くの理論的考察がなされているが、それを検証するために、いくつかのスペクトル線で、外部磁場によるシフトを測定した。その結果は $g = 2.0023$ を仮定した計算値と良い一致を示した。 a^3B_1 状態の振動励起準位ではすでに高分解能スペクトルが報告され、近接する b^3A_2 状態との相互作用が見出されている[2]。今後は、それらのバンドについても詳細な測定と解析を行い、励起三重項状態のポテンシャル曲線の決定や項間交差および無輻射緩和の解明を行う予定である。

ASYTOPプログラムを提供していただいた Trever Seavs 教授(ブルックヘブン研究所)と小林かおり准教授(富山大)に深く感謝する。

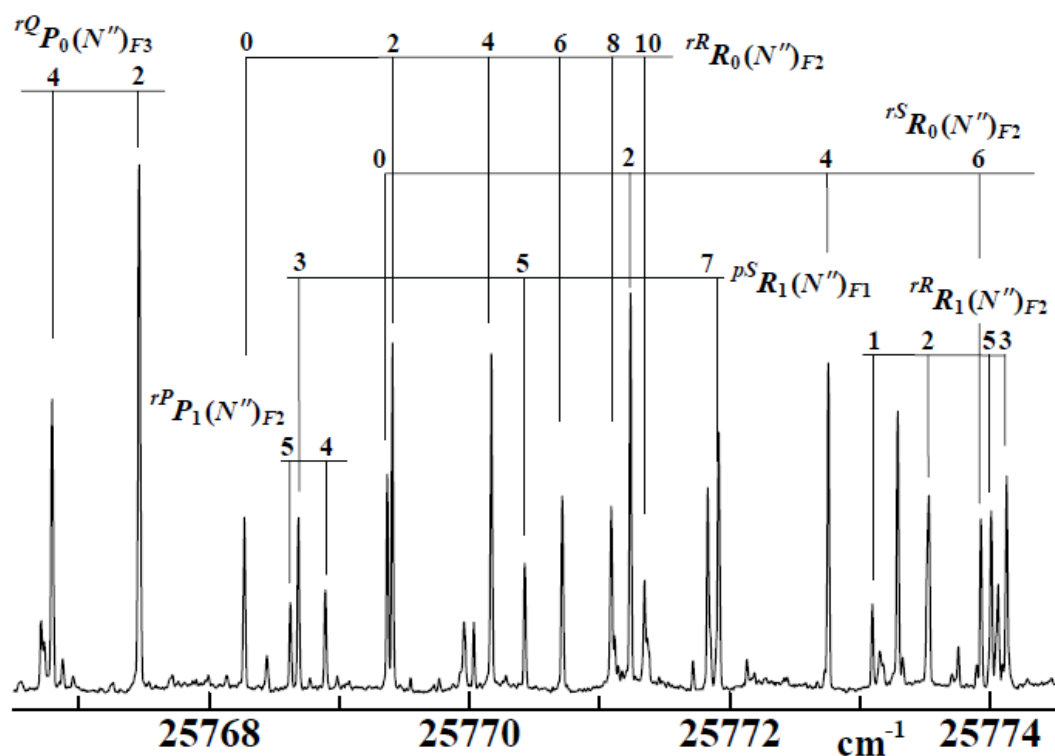


図1 SO₂分子の $a^3B_1(0\ 0\ 0) - X^1A_1(0\ 0\ 0)$ バンドのりん光励起スペクトル

[1] K.E.J.Hallin, Y.Hamada, and A.J.Merer Can. J. Phys. 54, 2118 (1976)

[2] C.-L.Huang, et. al., J. Chem. Phys. 114, 1187 (2001)