

高精度高分解能レーザー分光による分子の構造と励起状態ダイナミクス

京都大院理 馬場正昭

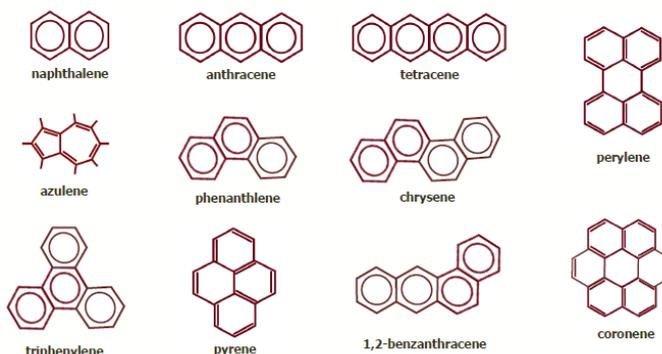
Molecular Structure and Excited-State Dynamics by High-Precision and High-Resolution Laser Spectroscopy

Masaaki Baba

Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

【Abstract】 High-precision and high-resolution laser spectroscopy makes it possible to understand structure and dynamics of an isolated molecule. We present our recent approach using the techniques of single-mode laser and optical frequency comb combined with Doppler-free spectroscopy. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) are nice targets and we summarize the results so far and consider the future development of high-resolution molecular spectroscopy. The precise and accurate calibration of each spectral lines is quite essential to determine the geometrical structure and elucidate the excited-state dynamics such as radiative and nonradiative transition.

【序】 分子には、電子、振動、回転、電子スピン、核スピンのエネルギー準位があり、そのエネルギー固有値を実験的に決定することで構造やダイナミクスを正しく理解することができる。それを実現できるのが高分解能レーザー分子分光である。単一モードレーザーと超音速ジェットの開発が進んだ1980年代からその研究は飛躍的に発展し、これらの利



点を組み合わせて単一振動回転遷移を分離した電子スペクトルが観測できるようになった。ここでは、多環芳香族炭化水素(PAH)に焦点を絞り、その研究の経緯を辿りながら高分解能スペクトルの有用性を示す。さらに、近年開発が進んだ光周波数コムを併用すると、高精度高分解能スペクトルの観測が可能となり、分子の幾何学的構造や励起状態ダイナミクスについて信頼性の高い考察ができるようになった。その意義と目的を議論するとともに、今後の展望を示したい。

【実験手法】 光源としては、波長可変単一モードリングレーザーを用いている。色素とチタンサファイアがありそれぞれ可視および近赤外の波長領域をカバーでき、外部共振器を用いてその第2高調波を発生させて、紫外領域にある PAH 分子の吸収帯の波長の超狭帯 CW レーザー光を得る。線幅はおよそ 0.0001 cm^{-1} である。この分解能で分子スペクトルを測定するためには、気体分子のドップラー幅をなくす必要があり、コリメートジェット分光、飽和分光、二光子吸収などのドップラーフリー分光法を用いる。

【結果と考察】

Fig.1 は、コリメート超音速ジェット中の anthracene- h_{10} の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドのドップラーフリー高分解能スペクトル (Blue) の一部と解析の結果得られた回転定数を用いて計算したスペクトル (Red) を示したものである。0-0 バンド全体では 2000 本くらいの単一振動回転遷移が観測されているが、それらの遷移波数を最小二乗法で最終的な S_0 状態、 S_1 状態の正確な回転定数が求まった。その正当性を確認するために、多くの計算手法と基底関数を用いて量子化学理論計算を行った。その結果、MP2/6-31G(d,p)法で得られた S_0 状態の回転定数が有効数字 4 桁で一致した。本来は、実験で得られる回転定数は零点振動で平均された分子構造に対応するものなので、最安定構造を求める理論計算とは一致するものではないが、このように誤差範囲内で実験と計算が一致した場合

には、計算による最適化構造を、近似的に実際の分子の平均構造としてよいのではないかと我々は考えている。Fig.2 はその結果である。決定すべき構造パラメータは 13 あり、原理的に実験から得られる 3 つの回転定数から求めることはできない。

Fig.3 は、anthracene- h_{10} と anthracene- d_{10} の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドで観測された高分解能スペクトルの一部と、その磁場による変化を示したものである。磁場がなくても重水素化物のスペクトルが線幅が広いが、これは S_1 状態の短い寿命によるもので、アントラセン分子では、重水素化によって S_1 状態のゼロ振動準位で無輻射遷移が速くなることが知られている。一般には重水素化すると無輻射遷移は遅くなるので、これは”逆重水素効果”とよばれていて、我々の研究の前までは三重項状態に起因していると考えられていた。しかし、Fig.3 からわかるように、0.5 Tesla まで磁場をかけても Zeeman 分裂はわずかしき見られず、三重項状態との相互作用は小さいことが明らかになった。わずかに見られる磁場による線幅の広がりには回転量子数に対してきれいな規則性があり、詳細な解析から S_1 状態と S_2 状態の間の $J \cdot L$ カップリング (電子コリオリ相互作用) のよることがわかった。さらに S_1 状態と S_2 状態のエネルギー差がであることも推測され、このように高分解能レーザー分光ができると電子励起状態の構造やダイナミクスについても多くの知見が得られることが示された。

我々は、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、ピレン、ペリレンで同様の研究を行い、それぞれの分子に固有の性質を明らかにしてきた。しかしながら、単一モードレーザー光の正確な波数較正が難しいため、必ずしも精度が充分でない。そこで、近年飛躍的に発展した光周波数コムを導入して、各スペクトル線の遷移波数を極めて高い精度で較正できるシステムを開発した。光周波数コムによるレーザー光波長の強制安定化でスペクトル線幅の先鋭化も可能であり、高精度高分解能レーザー分子分光は、特に励起分子の精密解析に力を発揮するものと期待している。現在もさらにサイズの大きな平面 PAH や Bucky bowl などの非平面 π 系分子でスペクトル測定を試みており、特殊加熱ノズルやレーザーアブレーションなどの手法の開発もあって、高分解能スペクトルが測定できる分子の可能性は大きく広がりそうである。また、私自身が最も期待しているのは、高分解能分光による光化学反応へのアプローチであり、"state-to-state chemistry"、単一振動、回転準位のダイナミクスを解明したいと考えている。

Fig.1 Anthracene- h_{10} $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 Band

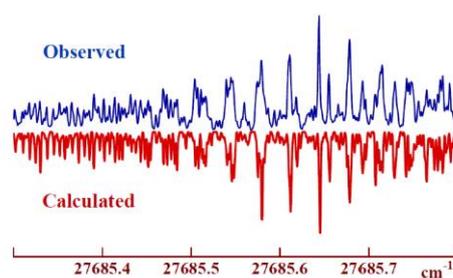


Fig.2

