

(¹神戸大分子フォト、²京大院理)○土肥敦之¹、古井栄治¹、馬場正昭²、加藤肇¹

High-resolution spectroscopy and magnetic field effect of benzene molecule measured by collimated molecular beam

(¹Kobe univ., ²Kyoto Univ.) ○A. Doi¹, E. Furui¹, M. Baba² and H. Katô¹

【序】ベンゼン分子は基本的な芳香族の分子であり、その励起状態 $S_1^1B_{2u}$ では内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)等の多様なダイナミクスが見られる。これらを解明する目的で我々は外部磁場を併用した分子線を用いてベンゼン分子の $S_1^1B_{2u} \leftarrow S_0^1A_{1g}$ 遷移の高分解能分光を行ってきた。回転構造及び各回転線のゼーマン分裂の詳細な解析を行った結果、複数の回転準位で状態間相互作用によるエネルギーシフトを観測した。また、相互作用している準位に対して蛍光寿命測定を行った結果、著しく短い蛍光寿命が観測され、緩和が加速されていることが分かった。

【実験】 Kr^+ レーザー励起の単一モード色素レーザー(CR699-29、色素：Coumarin102)の出力光を第二高調波発生外部共振器(SP WavetrainSC)に導入し、単一モードの紫外レーザー光を発振させた。また、ベンゼン分子を直径 100 μm のノズルから差動排気型分子線装置に噴出させ、ノズルの後方 20mm と 50mm に配置したスキマー(直径 1mm)とスリット(幅 0.35mm)を配置することにより高度に並進成分を揃えた分子線を生成した。この分子線に対して垂直方向からレーザー光を照射し、励起分子からの発光を光電子増倍管(Hamamatsu R2758)により検出し、線幅約 30MHz の高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。また、1.1T の外部磁場を分子線とレーザー光の偏光面に対して直交する方向から印加し、スペクトルの線形の変化も併せて測定した。

【結果】我々はこれまでに回転線を全て分離したベンゼン分子の $S_1^1B_{2u} \leftarrow S_0^1A_{1g}$ 遷移の 6^1_0 、 $6^1_01^1_0$ 、 $6^1_01^2_0$ バンド(excess energy は各々521、1428、2363 cm^{-1})の高分解能スペクトルを測定した。特に $6^1_01^2_0$ バンドは相互作用により複雑な回転構造を持ち、詳細な回転構造の解析を行った結果、多くの回転準位でエネルギーシフトが観測され、その大きさは全角運動量量子数 J' の分子軸方向の成分である K' に強く依存することが分かった。振動の角運動量量子数 I' が -1 の状態では、 K' が 5 と 12 付近に中心を持つ二つの相互作用を観測し、 $I'=+1$ の状態では K' が 5 と 10 付近に中心を持つ二つの相互作用を観測した。これらの相互作用を解明するために、 $I'=-1$ 状態の $K'=5$ 付近に中心を持つ相互作用について deperturbation analysis を行った。この相互作用におけるエネルギーシフトの大きさは J' についての依存性

は小さいが K' については大きく変化するので、相互作用の大きさが K' に比例する **parallel type** のコリオリ相互作用か回転量子数に依存しない **Fermi resonance** のどちらかが考えられる。この相互作用は二準位の相互作用であり、 K' が 5 と 6 の準位においては相互作用により現れた遷移が観測されたので相互作用の大きさを簡単に見積ることができる、各々 0.051 、 0.048cm^{-1} となった。相互作用の大きさの K' 依存性が小さいことから **Fermi resonance** であると考えられるが、更に確証を得るために次のモデルで検証を行った。ベンゼン分子は対称コマ分子であるので相互作用により現れた準位のエネルギーを E_1 とすると、そのエネルギーは縮退振動による一次のコリオリ項を含む次式で表される。

$$E_1 = \nu_1 + B_1 \{J'(J'+1) - K'^2\} + C_1 K'^2 + 2C_0 \zeta_1 K'J'$$

$6^1_01^2_0$ バンドのエネルギー E_0 は精度よく求めた回転定数から計算できるので、相互作用の大きさを H_{01} とすると観測されるエネルギーは $E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_0 + E_1) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_0 - E_1)^2 + 4|H_{01}|^2}$ で

表され、 K' が 1 から 9 までのデータを基に最小自乗法で $\nu_1, B_1, C_1, C_0 \zeta, H_{01}$ の各パラメータを決定した。下図に示す計算結果は実測と非常に良い一致を示した。従って相互作用の大きさが回転量子数に依存しない **Fermi resonance** のモデルでこの相互作用は非常に良く説明される。これらの相互作用している準位に対して蛍光寿命測定を行った結果、相互作用がない準位では 72ns の蛍光寿命であるのに対して 38ns まで短くなっており、**promoting mode** との **Fermi resonance** により緩和が速くなったことによると考えられる。当日は更に詳細に解析した結果を報告したい。

