

4P063 分子線を用いた重水素化ベンゼン分子の高分解能分光と磁場効果

(神戸大分子フォト¹・京大院理²) 土肥敦之¹, 笠原俊二¹, 馬場正昭², 加藤 肇¹

【序】ベンゼン分子の励起状態である $S_1^1B_{2u}$ 状態の低エネルギー領域(excess energy が 3000cm^{-1} 以下)では蛍光量子収率が 0.2 程度と小さく、これは $S_1^1B_{2u} \rightarrow T_1^3B_{1u}$ の無輻射緩和(項間交差)によるものと報告されている¹⁾。このダイナミクスの機構を解明するために、外部磁場を併用した分子線を用いてベンゼン分子(C_6H_6)の $S_1^1B_{2u} \rightarrow S_0^1A_{1g}$ 遷移の 6^1_0 、 $1^1_06^1_0$ 、 $1^2_06^1_0$ バンドの高分解能分光を行ってきた²⁾。回転構造の解析を詳細に行った結果、 $1^1_06^1_0$ 、 $1^2_06^1_0$ バンドでは他の振動状態との相互作用によるエネルギーシフトを数多く見出した。エネルギーシフトした回転準位への遷移のゼーマン分裂の大きさに変化は無く、相互作用している準位は全て $S_1^1B_{2u}$ 電子状態に属する一重項であると同定した。また、観測されたゼーマン分裂の大きさから見積もられる磁気モーメントの大きさはボーア磁子の $1/100$ 以下と小さく、その起源は $S_1^1B_{2u}$ 状態と $S_2^1B_{1u}$ 状態との分子軸周りの電子 - 回転相互作用に起因していると結論した。従って三重項状態との相互作用を示す実験的事実は得られず、項間交差の寄与は小さいと考えられ、励起状態の構造とそのダイナミクスを解明するためには更に詳細な研究が必要である。今回は重水素化ベンゼン分子(C_6D_6)について高分解能分光を行い、他の振動状態との相互作用やゼーマン効果を考察することにより、励起状態について更に多くの知見を得ることを目的とした。

【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: Coumarin 102)の出力光を第二高調波発生外部共振器(Spectra-Physics WavetrainSC)に導入し、単一モードの紫外レーザー光を発振させた。重水素化ベンゼン(Euriso-top、純度 99.6%)と Ar の混合気体を背圧 100 Torr で直径 $100\ \mu\text{m}$ のノズルから差動排気型チャンバー内に噴出させ、スキマー(直径 1mm)とスリット(幅 0.25mm)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)により分子線下流側から検出し、線幅約 33 MHz の高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。波数マーカー用のエタロン(Burleigh CFT-500, FSR=150 MHz) については、ヨウ素分子の超微細分裂の一分成分への遷移線を利用して発振周波数をロックした Nd:YAG レーザー光(InnoLight Prometheus 20, 線幅 $1\text{kHz}/100\text{ms}$) によりその共振器長を固定した。また、絶対波数決定には $^{130}\text{Te}_2$ 分子のドップラーフリースペクトルを用いた

【結果】我々はこれまでに回転線を全て分離した重水素化ベンゼン分子の $S_1^1B_{2u} \rightarrow S_0^1A_{1g}$ 遷移

の 6^1_0 バンドの高分解能スペクトルを測定した³⁾。1253本の回転遷移を同定したが、他の振動状態との相互作用は観測されなかった。図1に $1^1_06^1_0$ バンドのスペクトルの一部を示す。上段は波数マーカー用のエタロンの透過パターン、中段は絶対波数較正用の $^{130}\text{Te}_2$ 分子のドップラーフリースペクトル、下段は重水素化ベンゼン分子のサブドップラースペクトルである。現在、回転遷移の帰属同定を進めており、当日はその結果と状態間相互作用及び磁場によるゼーマン効果について報告を行いたい。

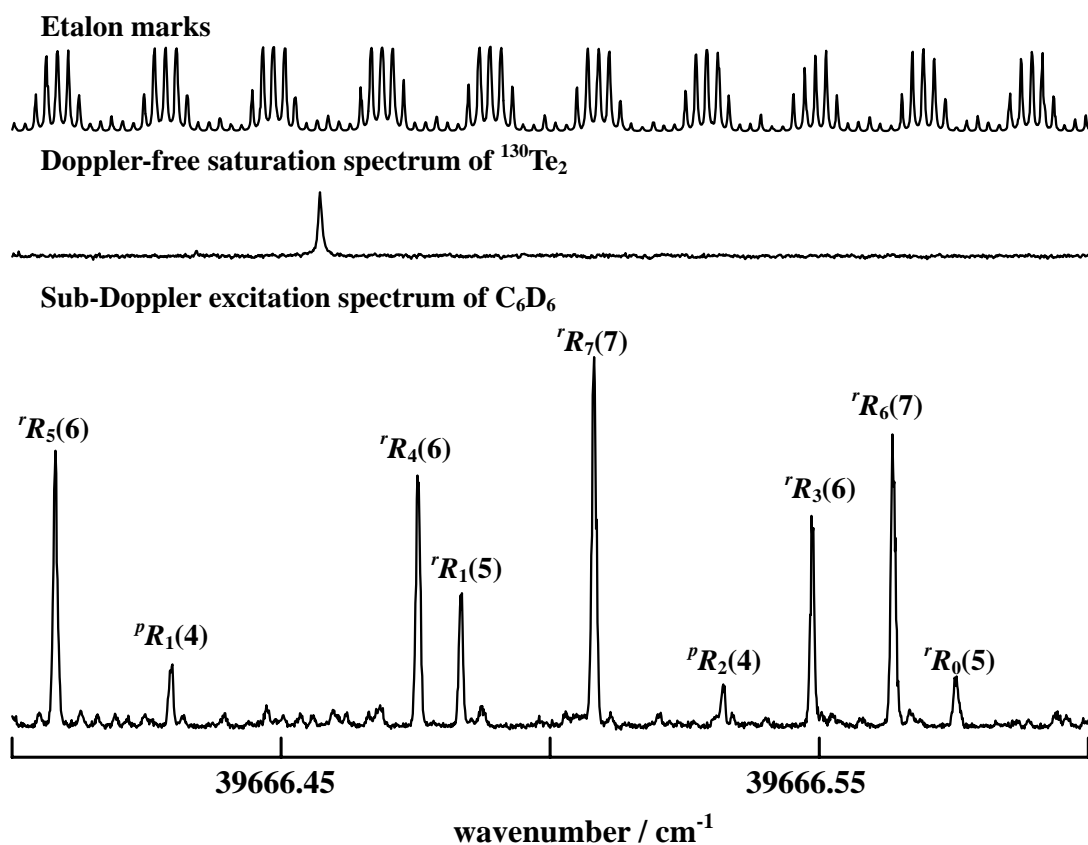


図1. 重水素化ベンゼン分子(C_6D_6)の $1^1_06^1_0$ バンドの高分解能スペクトル

- 1) K. G. Spears and S. A. Rice, J. Chem. Phys. **55**, 5561 (1971).
- 2) A. Doi, S. Kasahara, H. Katô, and M. Baba, J. Chem. Phys. **120**, 6439 (2004).
- 3) A. Doi, M. Baba, S. Kasahara, and H. Katô, J. Mol. Spectrosc. **227**, 280 (2004).