

ジベンゾフランの超高分解能レーザー分光

(神戸大・分子フォト¹, 京大院・理²) ○山脇三知¹, 伊藤正秀¹, 笠原俊二¹, 馬場正昭²

【序】近年、環境問題となっているダイオキシン類は、ジベンゾ-p-ジオキシンやジベンゾフランの基本骨格に塩素が結合することで異性体を含め、いろいろな分子構造を持ち、その毒性は分子構造によって異なる。こうしたダイオキシン類の分子構造や励起状態でのダイナミクスについての詳細な知見を得ることを目的として、最近、基本骨格のひとつであるジベンゾ-p-ジオキシンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能分光に成功した。¹⁾ 本研究では、もうひとつの基本骨格である、ジベンゾフランについて、分子線・レーザー直交交差分光法を用いて、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移における 0_0^0 バンド、および、 0_0^0 バンドより 444 cm^{-1} 高エネルギー側にあるバンド [444 cm^{-1} バンド]の超高分解能分光スペクトルの観測を行った。

【実験】単一モード波長可変リングレーザー(Coherent CR699-29 線幅 1MHz)の出力光を第二次高調波発生外部共振器(Spectra Physics WavetrainSC)に入射して、単一モード紫外レーザー光 [線幅 2 MHz, 出力 35 mW] を得た。ジベンゾフラン(Wako, 純度 98%)はエタノールにて再結晶したあと、およそ $150 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱して $\phi 0.8 \text{ mm}$ のノズルより差動排気型チャンバーに噴出させ、スキマー($\phi 1 \text{ mm}$)とスリット(幅 1 mm)により並進方向の揃った分子線を生成した。分子線と紫外レーザー光を直交させて、励起分子の発光を光電子増倍管により検出し、単一光子計数法により測定して、超高分解能蛍光励起スペクトルを得た。

分子線・レーザー直交交差分光法は、1) 分子線の広がりを抑え、並進方向が揃った分子線を生成することで、ドップラー幅を減少させ、回転線まで分離されたスペクトルを得ることができる、2) 試料を高圧ガスとともに真空中に噴出することで、回転温度を下げ、小さい回転準位数のみが分布する、衝突の影響が少ない、などの利点があり、われわれのグループが行っているその他の超高分解能分光法(ドップラーフリー偏光ラベル分光法、ドップラーフリー二光子吸収分光法)に比べ、解析がしやすいスペクトルが得られる、という特徴がある。

レーザー光の絶対波数は同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルとエタロンの透過パターンにより $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$ の精度で決定した。

得られたスペクトル線の線幅はおよそ 15 MHz であった。

【結果と考察】超高分解能分光を行うことで、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。観測されたスペクトルを図 1 に示す。左側が 0_0^0 バンド、右側が 444 cm^{-1} バンドのスペクトルである。 0_0^0 バンドは、おもに、*P*, *R* 枝が強く観測されており、解析の結果、*B*-type の遷移であることが明らかとなった。また、 444 cm^{-1} バンドについては、バンドオリジン付近に強い *Q* 枝の立ち上がりが見られる、*A*-type の遷移であることが明らかとなった。

図 2 は 444 cm^{-1} バンドの $34086.4\text{--}34086.6 \text{ cm}^{-1}$ の 0.2 cm^{-1} の範囲を拡大したスペクトルであり、回転線の帰属を示している。解析の結果、 0_0^0 バンドと 444 cm^{-1} バンドにおける分子定

数を高い精度で決定した。決定した分子定数から計算したスペクトルを図 2 の上段に示す。実験結果と非常に良い一致をしていることが分かる。得られた回転定数から、ジベンゾフランでは、基底状態、励起状態において平面構造を持つことが分かった。

現在、状態間摂動の存在が期待される、さらに高エネルギー側のバンドについて、観測を行っており、その結果もあわせて報告する。

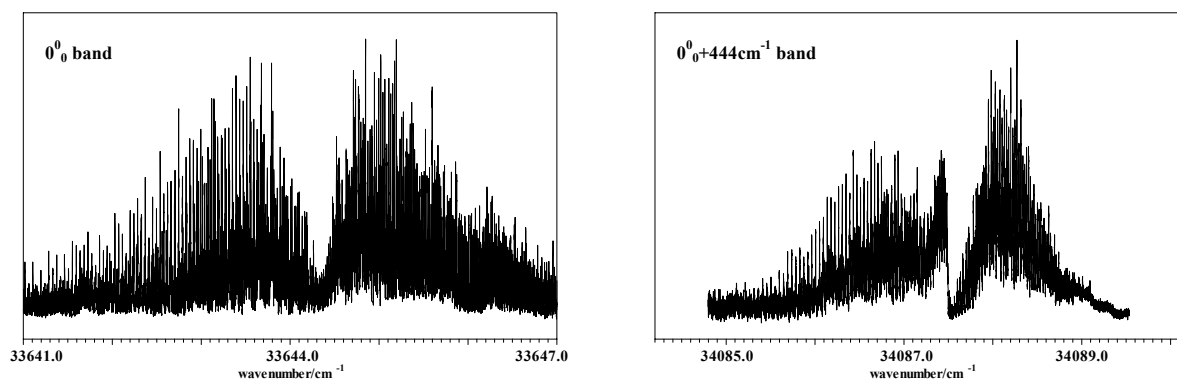


図 1：観測されたジベンゾフランの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の蛍光励起スペクトル

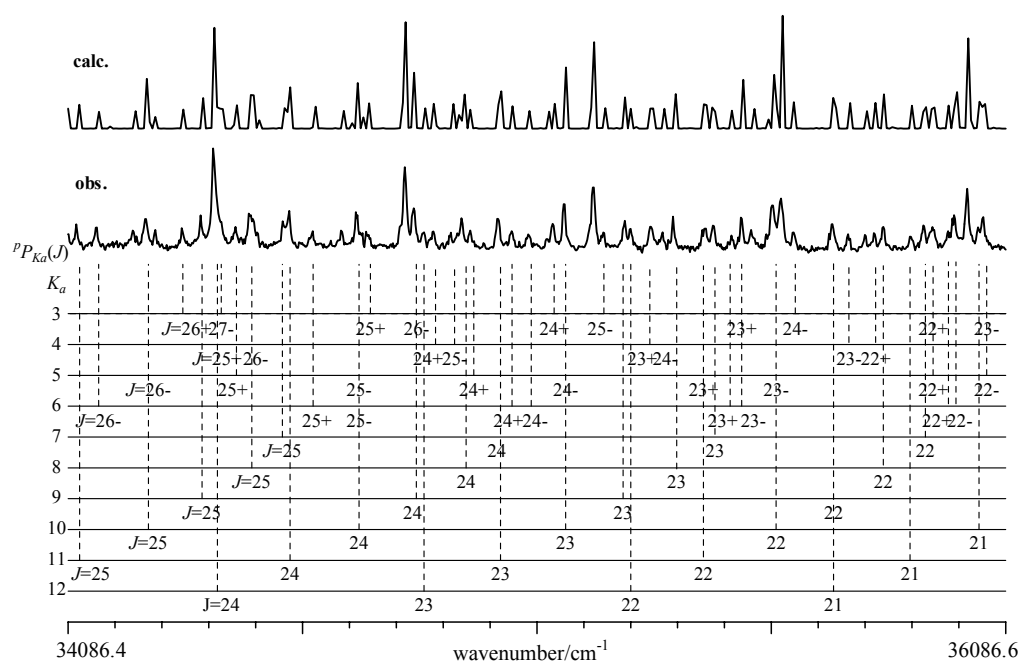


図 2：帰属された 444 cm^{-1} バンドのスペクトル