

4B11 ベンゼン分子の $S_1^1B_{2u}(v_1=2, v_6=1)$ 振電準位の状態間摂動

(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

【序】我々はこれまでに外部磁場を併用した分子線を用いてベンゼン分子の $S_1^1B_{2u}$ 状態における 6_0^1 、 $1_0^16_0^1$ 、 $1_0^26_0^1$ 振電バンドの高分解能分光を行い、回転構造の解析に基づく状態間摂動の研究を行ってきた[1]。その結果、これまでは $S_1^1B_{2u}$ 状態の低エネルギー領域における無輻射過程の大部分が項間交差(Intersystem crossing)に起因すると考えられてきたが、外部磁場によるゼーマン相互作用の解析からその寄与が殆ど無いことが明らかとなった。また、excess energy が 2363 cm^{-1} の $S_1^1B_{2u}(v_1=2, v_6=1)$ 状態では、多くの回転準位において摂動によるエネルギーシフトが観測され、その相互作用の大きさは回転定数と同程度であることが分かった。単一回転準位の蛍光寿命測定では、摂動の無い準位の蛍光寿命が 72 ns であるのに対して、摂動によりエネルギーシフトしている準位のそれは 30 ns まで速くなっていることが分かった[2]。今回はこれらの相互作用を更に理解するために、単一回転準位からの分散発光スペクトルの測定を行い、相互作用に関する詳細な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(Coherent 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。ベンゼンと Ar の混合気体を圧力 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 1 mm)とスリット(幅 0.25 mm)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、その励起分子からの発光を検知することにより線幅約 30 MHz の高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。また、単一回転準位からの分散発光スペクトルを測定するために、励起分子からの発光を分子線の下流側からレンズ($\theta=50^\circ$, $f=100$)により分光器(SPEX Model 270M)のスリット上に集光した。回折格子により波長分解された入射光を 140 K に冷却した CCD(SPEX Spectrum One)上に結像することにより分散発光スペクトルを測定した。

【結果】摂動の影響が小さい ${}^1R_1(1)$ と ${}^1R_{19}(19)$ 遷移の高分解能蛍光励起スペクトルとその励起準位からの分散発光スペクトルを図 1 に示す。分散発光スペクトルにおける各遷移の同定は図中に示した。ベンゼン分子の $S_1^1B_{2u}$ 状態からの発光スペクトルでは全対称伸縮振動である ν_1 振動のプロGREッションが観測され、その強度変化は励起状態における ν_1 振動の振動量子数により特徴的に変化する[3]。 $S_1^1B_{2u}(v_1=2, v_6=1) \rightarrow S_0^1A_{1g}$ 遷移の単一振電準位(SVL)からの分散発光スペクトルの解析は Schuyler らによりなされており[3]、今回我々が同定した $1_n^16_2^116_1^117_1^1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) のプロGREッションの帰属を除いて遷移の同定が一致することを確認できた。このプロGREッションはその強度変化から 1_n^1 を含むプロGREッションであり[3]、

Schuyler らはこのプログレッションを $6_1^0 17_2^2 1_n^1$ と同定し、これは励起光源の線幅 (20 cm^{-1} 程度) により、 $1_0^2 6_0^1$ バンド近傍に存在する $17_0^2 1_0^1$ バンドを同時に励起したことにより観測されたとした。今回の測定では $1_0^2 6_0^1$ バンドの単一回転準位を励起しているため、励起する準位についての曖昧さは完全に排除できる。我々は各プログレッションのエネルギー差と基底状態の振動エネルギーからこのプログレッションを $1_n^1 6_2^1 16_1^1 17_1^1$ と同定し、これは $S_1^1 B_{2u}(v_1=2, v_6=1)$ 振電準位が約 21 cm^{-1} 高エネルギー側にある $S_1^1 B_{2u}(v_1=1, v_6=1, v_{16}=1, v_{17}=1)$ 振電準位と相互作用することにより観測されたと同定した。分散発光スペクトルの回転量子数依存性が無いことから、この相互作用は非調和共鳴 (anharmonic resonance) によるものと考えられ、エネルギーが大きく離れている振電準位による相互作用の影響を確認できた。摂動により蛍光寿命が短くなっている準位についても同様の測定を行ったので当日はそのことについても議論したい。

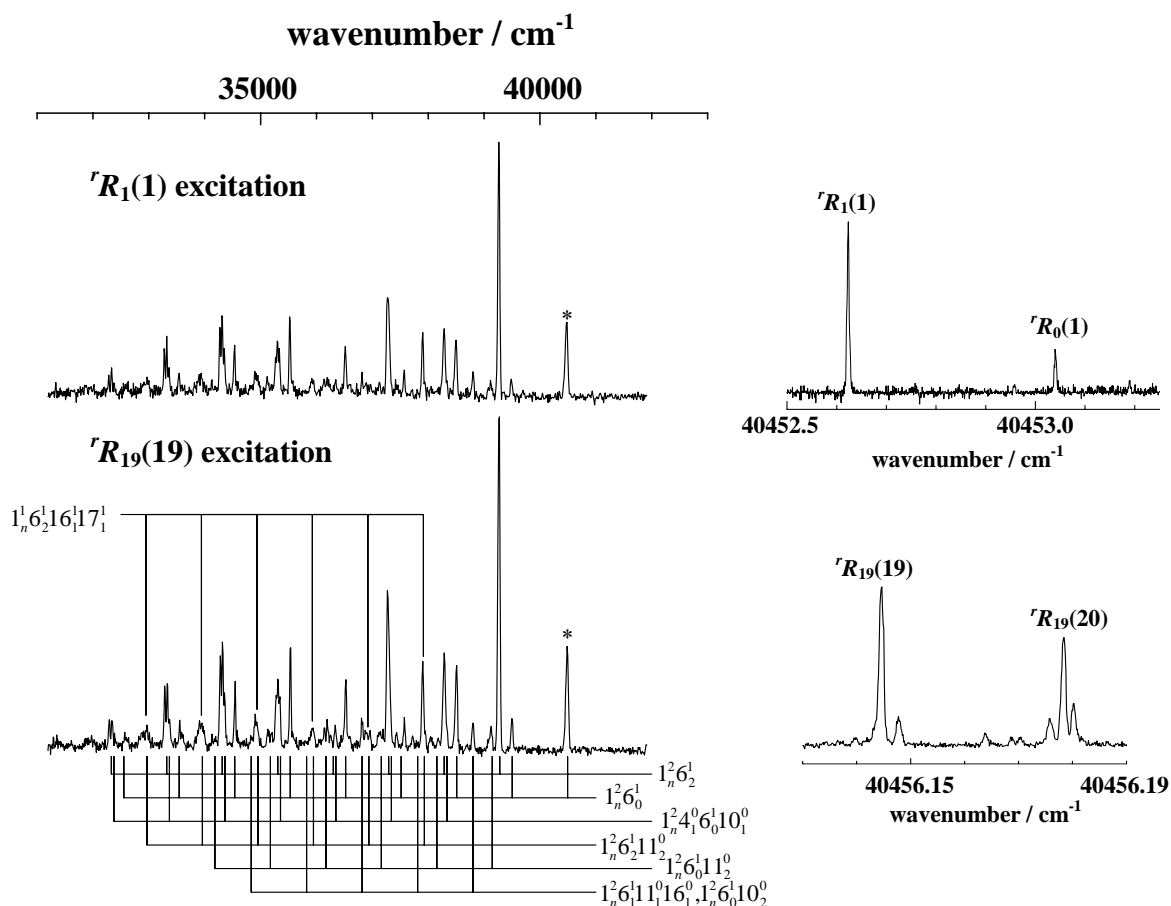


図 1. ${}^rR_1(1)$ と ${}^rR_{19}(19)$ 遷移線の分散発光スペクトルと高分解能蛍光励起スペクトル

- 1) A. Doi, S. Kasahara, H. Katô, and M. Baba, J. Chem. Phys. **120**, 6439 (2004).
- 2) 第 19 回化学反応討論会要旨集 1A02 仙台 (2003).
- 3) A. E. W. Knight, C. S. Parmenter, and M. W. Schuyler, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1993 (1975).