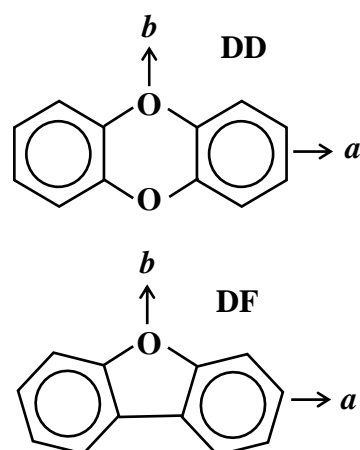


## ダイオキシン類基本分子の超高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト, 京都大院理\*) 馬場正昭\*, 山脇三知, 豊谷仁男,  
土肥敦之, 笠原俊二, 加藤 肇

【序】 毒性物質であるダイオキシン類の基本分子は、ジベンゾ - p - ダイオキシン (DD)、ジベンゾフラン (DF)、ビフェニル (BF) の三つである。我々は、これらの分子構造や電子励起状態といった基本的な性質を明らかにする目的で、DD分子とDF分子について分子線を用いて孤立分子を生成し、回転線まで分離した超高分解能けい光励起スペクトルを測定した。得られたスペクトルの遷移波数、強度分布、線幅を基に、基底状態 ( $S_0$ ) および最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) における分子の安定構造および電子励起状態の性質について議論する。



【実験】 単一モードリング色素レーザー (Coherent CR899-29,  $E = 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ ) の出力を LBO 結晶を挿入した外部共振器 (Spectra-Physics Wavetrain) に導き、第二高調波をとってエネルギー幅の極めて小さい紫外光を得た。出力は 25mW である。試料は約 150 におよび加熱して蒸気とし、Ar ガスと混合してパルスノズルから真空中に噴出する。スキマー、スリットを用いて並進方向の揃った分子線を生成し、これに垂直にレーザー光を交差させて、ドップラー幅の小さいけい光励起スペクトルを測定した。エネルギー分解能は残留ドップラー幅で決まり、このシステムでは  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$  である。また、安定化エタロンの透過光強度とドップラーフリーのヨウ素分子のスペクトルを同時に観測し、高分解能スペクトルアトラス<sup>1)</sup>を用いて観測されたスペクトル線の絶対遷移波数を校正した。その精度は、 $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  である。

【結果と考察】 図 1 は、DD 分子の超高分解能けい光励起スペクトルである。(a) は 0 - 0 バンド、(b) は  $0 + 22 \text{ cm}^{-1}$  に観測される面外のベンゼン環の折れ曲がり (butterfly mode) の振電バンドである。両方のバンドで、中央に強い Q 枝のピークが観測され、これは遷移モーメントの方向が回転主軸 (a) と一致している A-type の遷移である。また、装置的な分解能は極めて高いにもかかわらず、各々の回転線は広がっていて、完全にスペクトルが分離していない。これは励起状態での速い緩和過程によるものである。DD は、多くの研究で紫外光によって分解することが知られており、このスペクトル線の広がりには前期解離によるものであると考えられる。線幅から、

その時間はおよそ 500 ps である。

また、計算によってこのスペクトルを再現するような回転定数を求めた結果、DDは  $S_0$  状態では平面であるが、 $S_1$  状態ではベンゼン環が面外に約  $4^\circ$  曲がっている構造が安定であることがわかった。

図2は、DF分子の超高分解能スペクトルである。(a)は0-0バンド、(b)は $0+444\text{ cm}^{-1}$ に観測されるベンゼン環の面内横揺れ振動のバンドである。0-0バンドは、遷移モーメントの方向が分子面内の短軸( $b$ )と一致しているB-typeの遷移であるが、 $444\text{ cm}^{-1}$ のバンドはA-typeの遷移である。これは、この振電バンドの強度が他の電子状態との振電相互作用に由来していることを示している。また、各々の回転線は幅が小さく、スペクトル線はほぼ完全に分離されている。これは、DFの励起状態では速い緩和過程がないことを示している。得られた回転定数から求めた慣性欠損の値は $S_0$ および $S_1$ 状態の両方でほとんど0であったので、この分子は励起状態でも平面構造であると考えられる。

この2つの分子は対照的で、DDは $S_1$ 状態では面外に曲がり、速い前期解離が起こるのに対し、DFでは平面構造が保たれ、緩和過程はそれほど速くない。このような分子の性質をより深く理解するために、さらに多くの振電バンドでZeeman分裂や状態間摂動を測定して、ISCやIVRの過程を含めた励起分子ダイナミクスを解明したいと考えている。

図1 . ジベンゾ - p - ダイオキシンの  $S_1$ 、 $S_0$  けい光励起スペクトル

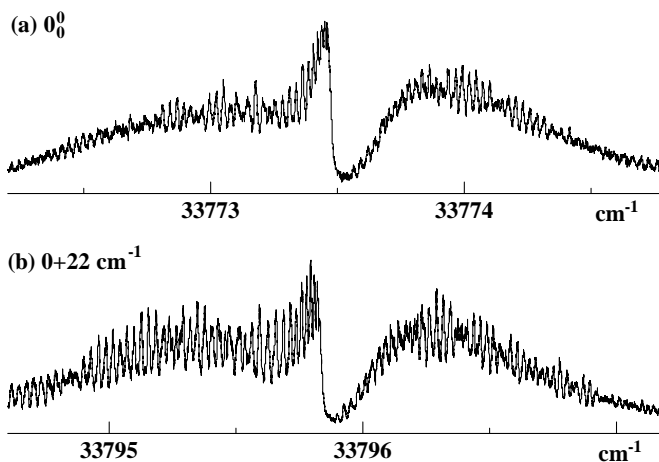
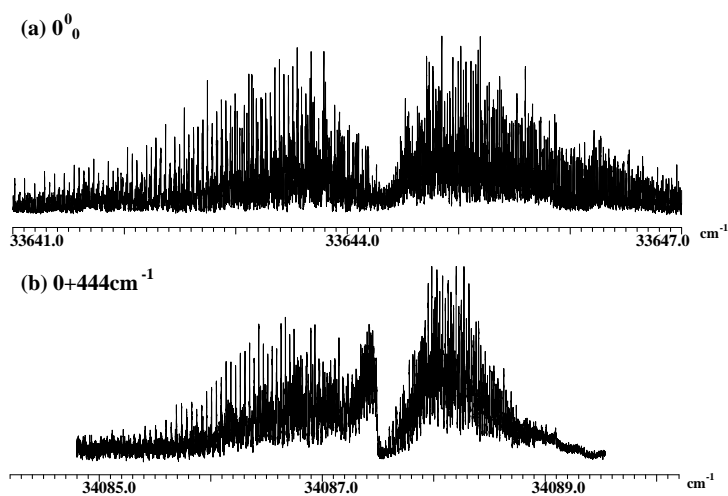


図2 . ジベンゾフランの  $S_1$ 、 $S_0$  けい光励起スペクトル



- 1) H. Katô *et al.*, "Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule: 15 000 – 19 000  $\text{cm}^{-1}$ ", JSPS, 2000
- 2) M. Baba *et al.*, J. Phys. Chem. A 108, 1388 (2004)