

紫外領域における励起分子の超高分解能レーザー分光

Ultrahigh-resolution Laser Spectroscopy in UV region of Excited Molecules

代表研究者 神戸大学 笠原 俊二

Kobe University Shunji KASAHARA

Doppler-free high-resolution spectroscopic technique is powerful tool for studying the structure and dynamics of excited molecules in detail and unambiguously. Single-mode auto-scan laser systems which work in UV-Visible region, the absolute wavenumber measurement system, and several Doppler-free high-resolution spectroscopic measurement systems have been constructed. High-resolution and high-accuracy measurements enable to observe rotational resolved electronic transition and to find out the excited state dynamics through the fairly deviation of the spectral line position, intensity anomaly and the spectral linewidth. Rotationally resolved high-resolution spectra and its Zeeman effects of several vibrational bands of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of benzene, naphthalene and dibenzofuran molecules were measured. For all three molecules, several thousands of the rotational lines were observed and assigned for each vibrational band, and these molecular constants were determined in high accuracy. The Zeeman splittings and/or broadenings were found in the rotational lines at the magnetic field 0.2-1.5 T for each molecule. The J , K -dependence were studied and concluded that the observed Zeeman effects could be explained to be originating from the magnetic moment of the S_1 state induced by mixing with S_2 state by J - L coupling, not from the interaction with a triplet state.

研究目的

分子の励起状態を詳細に知ることにより、分子の構造や変化を知ることができる。特に、基本的な多原子分子の分光学的研究は、物質の基本的性質を明らかにすることができるため、環境問題や生命科学の基礎としても極めて重要である。特に、励起分子は単に蛍光を発して輻射過程により緩和するだけでなく、多くの無輻射的な励起分子ダイナミクスが顕著に見られ、これらの現象は励起状態が他の電子状態や振電準位と相互作用していることを示すものである。このような相互作用を詳細に理解するためには、励起状態を電子・振動・回転準位まで分離して観測する必要がある。このとき、一般に多原子分子の励起状態は紫外光領域にあるため、紫外領域における高精度な分光計測を行う必要がある。本研究では、紫外領域ならびに可視領域における高出力・高安定なレーザー光源、および、気体分子のドップラーフリー超高分解能レーザー分光装置を開発する。このとき、単にエネルギー分解能のよいスペクトルを測定するだけではなく、光の絶対波数を高い精度で決定して、従来の分光計測スペクトルの分解能と精度をはるかに凌ぐ超高分解能スペクトルを測定する。また、分解能が高いために、従来の分光法では不可能であった磁場によるスペクトル線の微小な分裂が観測可能となるため、電磁石を用いて外部磁場

によるスペクトルの変化も観測する。こうして分解能と波長精度の高さを生かして紫外領域における精密分光計測を行い、ベンゼンやナフタレンなどの多原子分子の励起状態ダイナミクスを解明する。

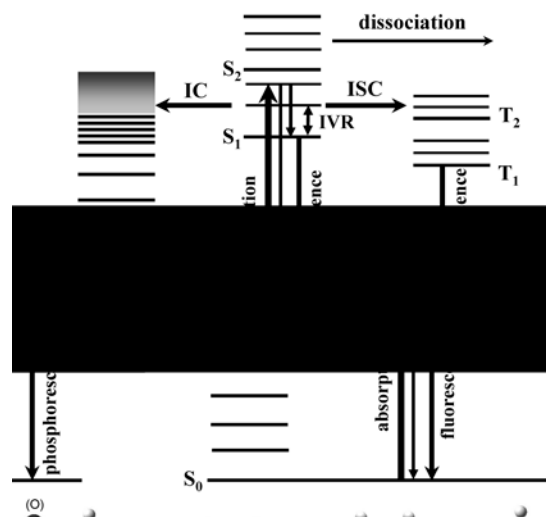


Fig. 1. Excited state dynamics and the observed molecules.

IC: Internal Conversion, ISC: Intersystem Crossing, IVR: Intramolecular Vibrational-Redistribution, S_0 , S_1 , S_2 : Singlet states, T_1 , T_2 : Triplet states.

研究経過

1. ベンゼンの S_1 における励起状態ダイナミクス

超高分解能分光法の一つであるドップラーフリー二光子吸収法は、光共振器の中で左右両方向から分子に入射される2個の光子を同時に吸収することでドップラー効果が相殺されるため、完全にドップラーフリーの状況になり、最も分解能の高い手法である。しかしながら、通常、この手法は常温セル中のスペクトル観測に適用されるため、スペクトルの線幅は圧力に依存し、衝突に起因する圧力幅が発生していた。そこで、二光子吸収用光共振器中の常温セルを真空チャンバーに置き換え、分子線を発生して低圧かつ無衝突条件での分光計測システムを構築して、ベンゼンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能分光スペクトルを測定した。その結果、従来のセルを用いた場合よりもさらに分解能が高いスペクトルを測定することに成功した。得られたスペクトルの線幅は6 MHz程度であり、これは、レーザー光の周波数のふらつきと考えられ、今後レーザー光源の安定化によりさらなる高分解能を実現する予定である。

ベンゼンの励起状態については、振動エネルギーが 3000 cm^{-1} を超えたところで無輻射遷移により蛍光量子収率が急激に減少する「第3チャンネル」と呼ばれる現象が有名である。開発した手法を用いて、この第3チャンネルのバンドについても超高分解能分光スペクトルの観測に成功し、衝突幅の影響のないスペクトル線から励起状態の寿命を論じることができた。これまでの、従来のセルを用いた高分解能分光計測の結果、ならびに、磁場によるスペクトル線の変化の回転量子

数(J, K)依存性の解析結果も合わせて、最低励起状態 S_1 における相互作用の詳細を解明した。すなわち、観測された Zeeman 効果はベンゼン環に対し垂直方向(分子の面外方向)に磁気モーメントが発生していることを示し、これをこれまでの考察と同様に、 S_2 状態との J - L coupling によって微小な Zeeman 広がり観測されていると帰属した。結果として、一重項-三重項相互作用は非常に小さく、 S_1 $^1B_{2u}$ から T_1 $^3B_{1u}$ への項間交差(intersystem crossing)は主要な無輻射過程で無いことを立証した。すなわち、分子内無輻射遷移は S_1 状態における振動・回転相互作用を経て、 S_1 から S_0 への分子内変換(internal conversion)により生じていることを明確にした。

2. ナフタレンの S_1 における励起状態ダイナミクス

単一モード紫外レーザー光・分子線交差型サブドップラー分光法を用いてナフタレン分子の超高分解能分光スペクトルを観測した。二倍波発生用光学結晶ならびに紫外用ミラーを交換することで、これまでに観測された領域よりも高波数の領域の測定ができるように装置の改良を行い、ナフタレンについては振動エネルギーがおよそ 3000 cm^{-1} に至るまでの幾つかの振電バンドについてのスペクトルの観測に成功した。これらのバンドにおいて、振動エネルギーが 1400 cm^{-1} を超える領域では、スペクトル線位置の微小なずれを見出し、回転準位において 0.001 cm^{-1} 程度のエネルギーシフトが存在することを発見した。これは、単に分解能の高いスペクトルを観測するだけではなく、スペクトル線の絶対波数を 0.0002 cm^{-1} の高い精度で決定したことで微小なエネルギーシフトを見出すことにつながったものである。

シフトによってエネルギー準位が不規則になるとスペクトルは複雑化して帰属が困難になる。特に、多原子分子のように準位密度が高いためにともともと複雑なスペクトルを示すところにシフトが生じると、解析が不可能になることも多いと考えられる。このような場合は、2 台目の単一モード紫外レーザーを用いて光・光二重共鳴法を利用することで確実に帰属を行うことが可能となる。室温セル中のナフタレン分子について、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の振動エネルギーが 1422 cm^{-1} の振電バンドをドップラーフリー偏光分光法ならびに光・光二重共鳴偏光分光法による超高分解能分光を行い、広範囲にわたる回転線の帰属に成功し、高次の項まで正確な分光定数を決定することができた。特に、帰属が困難であった領域について、光・光二重共鳴法を利用することで微小なエネルギーシフトを見出し、状態間相互作用に関する知見を得た。

これらの方法によって見出されたエネルギーシフトは回転量子数 J について非常に局所的かつ微小な変化であり、その回転量子数(J, K)依存性を観測した結果、同じ S_1 状態の別の振動に属する回転準位とコリオリ相互作用によって状態間相互作用をしていることを明らかにした。こうした相互作用は 1422 cm^{-1} バンドより高波数側で観測した全てのバンドで確認することができ、振動エネルギーが増えるとともに相互作用の箇所が多くなる傾向を見出した。そして、これが分子内振動再分配(intramolecular vibration-redistribution : IVR)になると考えた。

さらに、外部磁場の存在下におけるスペクトル線の変化を観測したところ、0-0 バンドを含む全てのバンドについて、磁場によるスペクトル線の広がり(ゼーマン分裂)を観測し、その大きさと回転量子数(J, K)依存性はベンゼンと同様であることを見出した。これは、ナフタレンにおいても孤

立分子の S_1 状態は分子の面外方向の磁気モーメントを持ち、一重項-三重項相互作用はベンゼン同様に非常に小さいことを示すものである。

3. ダイオキシン類基本骨格分子の超高分解能分光

近年、環境問題にも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さまざまな分子構造を持ち、その毒性は分子構造により異なっている。また、芳香族化合物であるジベンゾフランは比較的高い対称性を持っており、内部転換、分子内振動再分配、項間交差などの励起分子の緩和過程を観測するうえでも興味深い。そこで、ジベンゾフラン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のレーザー分光を行った。まずはパルスレーザーと超音速ジェットを利用した低分解能分光スペクトルを測定して振電バンドを観測した結果、 S_1 は S_2 との振電相互作用によって特定の対称性を持つ振動準位のみ強く観測されることが明らかとなった。これはナフタレンと同様の相互作用が生じていることを示すものである。また、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のみならず $S_2 \leftarrow S_0$ 遷移の観測にも成功し、後者のほうが遷移強度が大きいことを確認した。これは、 S_1 が相互作用によって S_2 から強度を借りていることを裏付けるものである。

幾つかの振電バンドについては、単一モード紫外レーザー光・分子線交差型サブドップラー分光法を用いて、回転線まで分離した超高分解能分光スペクトルを測定した。解析の結果、数千本にわたる回転線を帰属することができ、正確な分光定数を決定した結果、ジベンゾフラン分子は基底状態・励起状態ともに、ナフタレンと同様に高い平面性を保っていることを明らかにした。また、スペクトル線の外部磁場による影響も観測した。ジベンゾフランにおいてもベンゼンやナフタレンと同様なゼーマン分裂を発見した。

考察

多原子分子ではエネルギー準位密度が高く、振動運動などが複雑化することで励起状態では様々な相互作用が起こると考えられ、その詳細を理解するために超高分解能分光を用いて研究を遂行した。ベンゼン、ナフタレン、ジベンゾフランなどの紫外領域にある電子励起状態を回転線まで分離したスペクトルによって観測し、その規則性から回転定数などの分子定数を決定して分子構造に関する知見を高い精度で得た。さらに、スペクトルの規則性からの局所的なずれや磁場による影響から励起状態における相互作用に関する知見を得た。過去の研究で、ベンゼンやナフタレンのような多原子分子の電子励起状態においては、蛍光量子収率が小さく、これは一重項-三重項状態間相互作用による項間交差を経てむ輻射遷移をするためであると考えられていたが、孤立分子の状態で、回転準位まで分離した分光計測と外部磁場によるスペクトル変化の観測によって、実は項間交差は非常に小さいという結果を得るに至った。これは、 (π, π^*) の一重項状態と (π, π^*) の三重項状態間ではスピン軌道相互作用が小さいという El-Sayed 則をベンゼンやナフタレンで実験的に高い精度で実証したことになる。このような現象は比較的小さな多環芳香族炭化水素 (PAHs) では、孤立分子の S_1 状態では一般的な現象であると考えられる。

研究発表

口頭発表

1. 吉田和人、馬場正昭、笠原俊二 ; 「ナフタレン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能分光」、分子分光研究会 (東京、2007)
2. 馬場正昭、仙波洋介、吉田和人、笠原俊二 ; 「ベンゼンの超高分解能レーザー分光と励起状態ダイナミクス」 分子分光研究会 (東京、2007)
3. Shunji Kasahara, Michiru Yamawaki, and Masaaki Baba; “Ultrahigh-resolution spectroscopy of dibenzofuran $S_1 \leftarrow S_0$ transition”, 62nd Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy (Ohio, USA, 2007)
4. 笠原俊二、山脇三知、馬場正昭、山中孝弥 ; 「ジベンゾフラン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能レーザー分光」、分子科学討論会 (仙台、2007)
5. S. Kasahara, M. Yamawaki, and M. Baba; “High-resolution laser spectroscopy of dibenzofuran molecule”, Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, (Kobe, 2007)

誌上発表

1. Hajime Katô, Masaaki Baba, and S. Kasahara, “High Resolution Spectroscopy and the Zeeman effect on the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of Benzene and Naphthalene”, Bull. Chem. Soc. Jpn. **80**, 456-463 (2007)