

# SO<sub>2</sub> の $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$ 遷移の高分解能レーザー分光と Zeeman 効果

(京大院理<sup>a</sup>, 分子研<sup>b</sup>) ○丸山晃弘<sup>a</sup>・小若泰之<sup>a</sup>・馬場正昭<sup>a</sup>・林雅人<sup>b</sup>・大島康裕<sup>b</sup>

High-resolution Laser spectroscopy of the  $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$  transition of SO<sub>2</sub> and Zeeman Effect (Kyoto Univ.<sup>a</sup>, IMS<sup>b</sup>) Akihiro Maruyama<sup>a</sup>, Yasuyuki Kowaka<sup>a</sup>, Masaaki Baba<sup>a</sup>, Masato Hayashi<sup>b</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>b</sup>

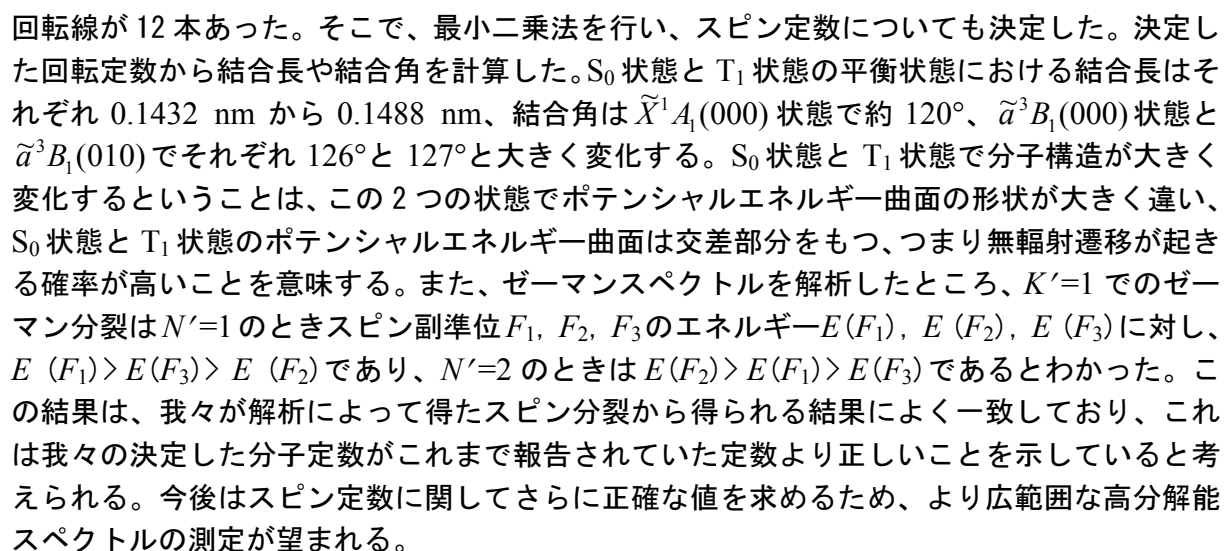
We observed and analyzed the ultrahigh-resolution spectra of the  $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$  transition of SO<sub>2</sub>, and determined the molecular constants. We calculated bond length and bond angle by using obtained molecular constants. As a result, we found out that molecular structures changed greatly between S<sub>0</sub> state and T<sub>1</sub> state of SO<sub>2</sub>. This indicates that the potential energy surface of S<sub>0</sub> state and that of T<sub>1</sub> state intersect with each other, in other words, nonradiative transitions are likely to occur. Furthermore, we observed the ultrahigh-resolution spectra in the magnetic field. Analyzing obtained Zeeman spectra, we can acquire knowledge about spin splittings. In fact, the observed spin splittings are almost identical to calculated ones.

【序】光を吸収し、励起された分子は様々な過程を経て緩和される。そして分子が緩和される過程を励起状態ダイナミクスと呼び、我々の研究室では多くの分子の励起状態ダイナミクスに関する研究を行ってきた。しかしながら、それらの知見は主に一重項状態間遷移を中心としたものであり、一重項-三重項遷移とその励起状態ダイナミクスに関する研究は十分に なされているとはいえない。これは分子の一重項-三重項遷移はスピン禁制  $\Delta S = 0$  により本質的に禁制遷移であり、スピン-軌道相互作用によって一重項と三重項が混ざり合うことで一重項-三重項遷移が起こるので遷移強度が弱く、十分精度よく観測することは非常に困難であるためである。我々の研究室では一重項-三重項遷移を観測するための実験装置を構築し、一重項-三重項遷移に関する励起状態ダイナミクスやスピン分裂、遷移強度に関する知見を得ることを目的としている。三原子分子という簡単な系である二酸化硫黄 SO<sub>2</sub> は重原子効果により一重項-三重項遷移が起こりやすいとされている [1]。本研究では SO<sub>2</sub> の  $\tilde{a}^3B_1 - \tilde{X}^1A_1$  遷移の回転線まで分離した高分解能スペクトルとその Zeeman 効果を観測、解析した。そして、その結果のもと最低三重項状態に励起された SO<sub>2</sub> の励起状態ダイナミクスについて考察した。

【実験】CW 単一モードレーザー光 (Sirah, Mattisse, Ti:Sapphire laser) のパルス増幅によって得られたレーザー光の第2高調波を光源とした。試料は Ar ガスとともに高真空チャンバー中に噴出しレーザー光と直交させた。噴出された分子とレーザー光の交差部分の後方にスキマーを配置し、並進方向の揃った分子線をつくり、分子のリン光を光電子増倍管で観測することで回転線まで分離した SO<sub>2</sub> の一重項-三重項遷移の高分解能スペクトルを得た。また、レーザー光と試料との交差部分には電磁石を配置し、Zeeman 効果によるスペクトル線の変化を観測できるようにした。

【結果と考察】図1は SO<sub>2</sub> の  $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移の高分解能スペクトルとその帰属である。一重項-三重項遷移は非常に強度の弱い遷移であるが、今回構築した実験装置を利用する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。今回、SO<sub>2</sub> の  $\tilde{a}^3B_1(000) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移については 10 cm<sup>-1</sup> 程度の範囲を、 $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移については 12 cm<sup>-1</sup> 程度の範囲を観測し、それぞれについて帰属を行い、最小二乗法によって分子定数を決定した。また、 $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移の帰属では測定した範囲にスピン副

図 1  $\text{SO}_2$  の  $\tilde{a}^3B_1(010) - \tilde{X}^1A_1(000)$  遷移の高分解能スペクトルと帰属



【参考文献】[1] Cheng-Liang Huang, Shan-Shan Ju, I-Chia Chen, Anthony J.Merer, Chi-Kung Ni, and A.H.Kung, *J.Mol.Spectrosc.*, **203**, 151-157 (2000)