

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

(京都大院理¹⁾・神戸大分子フォト²⁾) ○馬場正昭¹⁾、仙波洋介²⁾
吉田和人²⁾、笠原俊二²⁾

Ultrahigh-resolution Laser Spectroscopy and Excited-state Dynamics of Benzene

○Masaaki baba¹⁾, Yosuke Semba²⁾, Kazuto Yoshida²⁾, and Shunji Kasahara²⁾

¹⁾Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

²⁾Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

Rotationally resolved ultrahigh-resolution spectra of benzene have been observed for the $1_0^2 14_0^1$ band of the $S_1^1 B_{2u} \leftarrow S_0$ transition. The upper level is above the threshold of "channel three" and most of the rotational lines are broadened and quenched due to Coriolis interaction with other singlet levels. It indicates that IVR is the main process in this channel three region. The Zeeman broadening was very small and ISC to the triplet state is considered to be not important in the S_1 state of isolated benzene.

【序】ベンゼンは特徴的な励起状態ダイナミクスを示す興味深い分子である。 $S_1^1 B_{2u}$ 状態の 3000 cm^{-1} 以上の振電準位ではけい光収率が著しく減少し、“第3チャンネル”とよばれて数多くの研究と議論がなされた。しかし、Riedle と Neusser が回転遷移を分離した超高分解能スペクトルを測定し、これが典型的な分子内振動再分配(IVR)とそれに伴う内部転換(IC)であることを結論づけた[1]。それより低エネルギーの振電準位での主な緩和過程は三重項状態への項間交差(ISC)であると考えられてきたが、最近我々は超高分解能レーザー分光で観測されるそれぞれの回転遷移の Zeeman 分裂が小さいことを見出し、孤立ベンゼン分子の $S_1^1 B_{2u}$ 状態では ISC の寄与はほとんどないことを示した[2]。それでは、第3チャンネル領域では三重項状態は寄与していないのだろうか。この疑問を解くことを目的に、第3チャンネル領域にある $1_0^2 14_0^1$ バンドについてドップラーフリー二光子吸収スペクトルとその Zeeman 分裂を測定した。その結果をもとに、孤立ベンゼン分子の励起状態ダイナミクスについて議論する。

【実験】 Kr^+ レーザー励起の単一モードリング色素レーザー(Coherent CR699-29, Coumarin102, $\Delta E = 0.00003\text{ cm}^{-1}$)の出力光を共振器長約 20cm の Fabry-Perot 共振器に導き、PZT 素子で共振器長をレーザー波長にロックして共振条件を保つ。その中に気体セルを置き、ベンゼン気体を約 1 Torr 封入する。分子からのけい光を検出しながらレーザー光の波長を掃引し、ドップラーフリー二光子吸収スペクトルを測定する。さらに電磁石によって 1.2 Tesla の外部磁場をかけ、スペクトルの変化を測定する。

【結果と考察】 図1にベンゼンの $S_1\ 1_0^214_0^1 \leftarrow S_0$ 遷移の $1_0^214_0^1$ バンドのオリジン付近のドップラーフリー二光子吸収スペクトルを示す。二光子吸収の場合、スペクトルに見られるのは $\Delta J = 0$ の遷移だけである。この領域では回転量子数 J が小さい準位の遷移が観測されるが、磁場をかけるときでも強く観測されるのは $K=0$ の準位への遷移だけである。

図2は、このバンドの低波数側の J が大きい領域のスペクトルであるが、ここでは $K=0$ の準位への遷移だけでなく $K=J$ の準位への遷移も強く観測される。これは、それ以外の回転準位は Coriolis 相互作用によって他の振動状態と結合し、さらに基底状態と結合することによって寿命が短くなり、けい光収率も小さくなって、スペクトル線が広がり強度も小さくなっているためである。この結果は、第3チャンネルでのけい光収率の減少が IVR に起因していることを明らかにするものである。

また、磁場をかけたときには $K=J$ の準位で、その大きさが J に比例する Zeeman 分裂が観測された。しかし、その大きさは低振動準位とほとんど同じで小さいものであり、三重項状態への相互作用は認められない。したがって、第3チャンネル領域でも三重項状態への ISC はほとんど起きておらず、IVR とそれに伴う IC が主な過程であると結論される。IVR の原因とされている S_1 状態の他の振動準位との相互作用は、エネルギーの低い振動準位では局所的なエネルギーシフトとして確認されるが、エネルギーが 3412cm^{-1} の 1^214^1 準位では、全回転準位が連続的に存在している他の振動回転準位と相互作用していると考えられる。その機構を詳しく解明するために、分子線中でのドップラーフリー二光子吸収の測定装置を作製し、装置の向上を計り、現在スペクトルの測定を試みている。

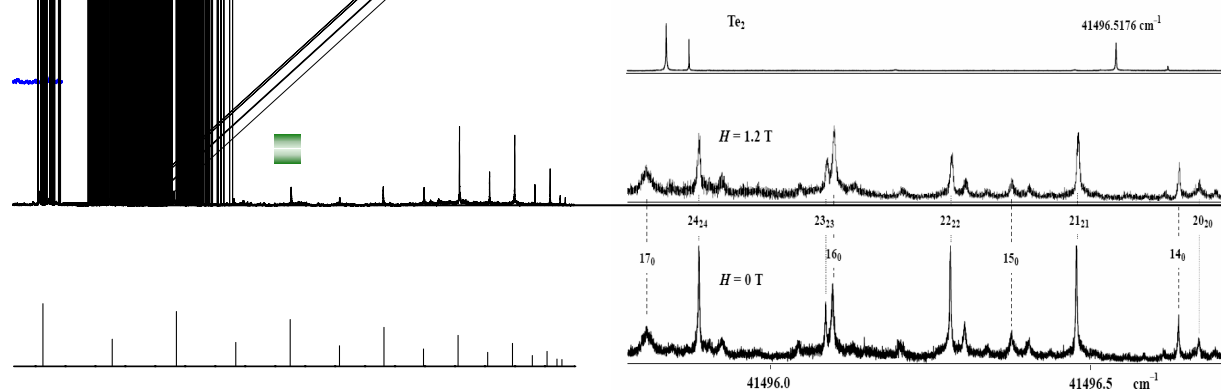


図1. ベンゼンの $S_1\ 1_0^214_0^1 \leftarrow S_0$ 遷移 (オリジン付近)

中段はドップラーフリー二光子吸収スペクトル、
上段は 1.2Tesla の磁場をかけたときのもの、下段は
常温での計算強度である。

References

- [1] E. Riedle and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **80**, 4686 (1984)
- [2] A. Doi, S. Kasahara, H. Kato, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **120**, 6439 (2004)
- [2] D. Y. Baek, J. H. Chen, J. G. Wang, A. Doi, S. Kasahara, M. Baba, and H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 75 (2006)