

平成21年 6月 4日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550017
 研究課題名（和文） 光・光二重共鳴法を利用した高選択的高分解能レーザー分光計測システムの開発と展開
 研究課題名（英文） High-selective and high-resolution laser spectroscopy by using optical-optical double resonance technique
 研究代表者
 笠原 俊二 (KASAHARA SHUNJI)
 神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子フォトサイエンス研究センター・准教授
 研究者番号：00260646

研究成果の概要：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。本研究では紫外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し、ベンゼンやナフタレンといった基本的な芳香族分子の励起状態の精密分光計測を行い、励起分子の構造と状態間相互作用に関する知見を得た。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2008年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：分子分光

1. 研究開始当初の背景

(1) 単色性の良いレーザー光を用いた超高分解能レーザー分光では、分子の励起状態について詳細な情報を得ることが可能である。私は神戸大学分子フォトサイエンス研究センターの加藤肇教授と超高分解能分光のグループを組織してこれまでに各種ドップラーフリー分光法を開発・展開し、励起分子の構造とダイナミクスに関する研究を遂行してきた。

(2) 国外では多原子分子の励起状態につい

ての超高分解能分光による研究が遂行されつつあるが、スペクトルの解析は主にシミュレーションで回転定数を決定するのみで、スペクトル線を一本一本帰属している例は少ない。特にこの場合は、スペクトル線の異常として観測させる状態間相互作用の情報を得ることができない。また、絶対波数精度が良くないために微小なスペクトル変化を見つけることが困難である。

(3) 絶対波数精度という点では、我々のグループにおいて 15000～19000 cm^{-1} 領域で絶対

波数を 0.0001 cm^{-1} の精度で校正することのできる絶対波数校正用スペクトル集を製作・出版したことは、世界的にも高く評価されている。

(4) 近年、私はドップラーフリー偏光ラベル分光法およびドップラーフリー光・光二重共鳴偏光ラベル分光法を紫外領域における多原子分子の室温(セル中)での観測に適用させることに成功し、その高い準位選択性と感度の良さは、紫外領域での高分解能分光を大きく発展させるものである。

2. 研究の目的

本研究では、単一モード紫外レーザーとドップラーフリー超高分解能分光法を用いて、複雑な励起状態を観測する有用な手法を開発し、これまでの研究で知り得た励起状態の基本的情報に加え、さらに他の電子状態と相互作用する領域を詳細に観測する。これは、スペクトルの微小な変化や異常をどこまで捉えることができるかによる。そのためには、より高い分解能と精度、より高感度な手法が必要になるが、光・光二重共鳴法や、外部磁場によるスペクトル線の変化の観測はその要となるであろう。こうして、多原子分子の励起状態を、超高分解能分光により電子・振動・回転まで分離したスペクトルとして観測し、スペクトルの微小な変化から、状態間相互作用まで含めた詳細な知見を得ることで、励起分子の構造・動的挙動の解明に関する研究を展開する。

3. 研究の方法

(1) 現有の波長可変単一モードレーザーと紫外発生用外部共振器との組み合わせで単一モード紫外光を発生させるが、装置の改良によってレーザー光の波長範囲の拡張を行った。

(2) 紫外レーザーシステムを活用した、ドップラーフリー偏光ラベル分光計測および光・光二重共鳴偏光ラベル分光計測システムを製作した。これは現有のシステムを改良および波長域の拡張を行ったものである。この方法は、発光のない場合にも適用できる高感度な手法であるため、より広範な多原子分子への応用が期待できる。また、光・光二重共鳴法の利用によりスペクトルの帰属を明確にすることができ、状態間相互作用によってスペクトルが複雑になる領域の観測に非常に有用であった。

(3) 従来の分子線を利用した励起スペクトルの測定や二光子吸収法などのドップラーフリー分光法による超高分解能スペクトルの観測も引き続き行い、励起状態に関する知見を得た。特に、これらの手法は外部磁場によるスペクトル変化を観測するのに適しており、一重項-三重項相互作用を観測するのに有用な手法である。

4. 研究成果

(1) ナフタレン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能分光

① 単一モード紫外レーザー光を励起光源として、ドップラーフリー偏光分光法および光・光二重共鳴偏光分光法による高選択的超高分解能吸収スペクトルを観測することに成功した。システムの改良により、波長領域を拡張するとともに、感度の向上に成功した。その結果、ナフタレンの励起状態 (S_1) についてより高いエネルギー領域の観測に成功し、相互作用に関する知見を得た。特に、多原子分子は準位密度が高いためにもともと複雑なスペクトルを示すが、相互作用によってエネルギー準位にシフトが生じると、解析が不可能になることも多い。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。本研究では、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。

② 従来の手法である分子線・レーザー交差法(サブドップラー分光法)を用いて多くの振電バンドの超高分解能励起スペクトルを観測するとともに、外部磁場によるスペクトル変化を観測した。各振電バンドの分子定数を高い精度で決定し、スペクトル線の微小なエネルギーシフトから状態間相互作用に関する知見を得た。外部磁場を用いることで、三重項状態とのカップリングについての知見を得ることができ、観測の結果、孤立ナフタレン分子の S_1 状態では、三重項との相互作用(項間交差)は非常に小さいことが明らかとなった。また、0-0 バンドから振動エネルギーが 3068 cm^{-1} のバンドに至るまで、磁場によるスペクトル変化の大きさと回転量子数依存性は同様であり、 S_1 状態全体にわたり項間交差が小さいことがわかった。

③ 重水素化ナフタレンについても同様に分子線・レーザー交差法を用いて0-0バンドと419 cm⁻¹バンドの超高分解能励起スペクトルと外部磁場によるスペクトルの変化の観測を行った。

これらの①~③の実験結果から、ナフタレンの励起状態では、振動エネルギーが高い領域でS₁の他の振動準位とコリオリ相互作用していること、S₁における無輻射過程は項間交差ではないことが判明した。結果として、S₁における無輻射過程は内部転換であることが考えられる。

(2) ベンゼン分子のS₁←S₀ 遷移の高分解能分光

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S₁←S₀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。その結果、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S₁における相互作用の詳細を解明した。結果として、ナフタレンと同様にS₁における無輻射過程は項間交差ではなく内部転換であると結論した。

(3) ジベンゾフラン分子のS₁←S₀ 遷移の高分解能分光

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S₁←S₀遷移の幾つかの振動バンドについて分子線・レーザー交差法を用いて超高分解能励起スペクトルおよび外部磁場によるスペクトル線の変化の観測を行

った。その結果、分子定数を高精度で決定し、分子が基底状態および励起状態ともに高い平面性を保っていることを明確にした。

上記分子以外にも、分子線・レーザー交差法を用いて、アントラセン、クロロナフタレン分子のS₁←S₀ 遷移、アズレン分子のS₂←S₀ 遷移などの観測も行い、回転線まで分離した超高分解能励起スペクトルと外部磁場によるスペクトルの変化を観測した。

ナフタレンなどの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、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。本研究で観測した様々な分子種の(π, π*)の励起状態についても同様の磁場考課を得ることができ、比較的小さな多環芳香族炭化水素(PAHs)では、孤立分子のS₁状態では一般的な現象であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① Kazuto Yoshida, Yosuke Semba, Shunji Kasahara, Takaya Yamanaka, and Masaaki Baba, “High-resolution spectroscopy of weak and short-lived bands of the S₁ ¹B_{3u}←S₀ ¹A_g transition of naphthalene”, J. Chem. Phys. 130, 194304-1~6, 2009

② Masaaki Baba, Motohisa Saitoh, Kunio Taguma, Keisuke Shinohara, Kazuto Yoshida, Yosuke Semba, Shunji Kasahara, Naofumi Nakayama, Hitoshi Goto, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima, “Structure and excited-state dynamics of anthracene: Ultrahigh-resolution spectroscopy and theoretical calculation”, J. Chem. Phys. 130, 134315-1~9, 2009

[学会発表] (計 20 件)

- ① 神澤賢一郎、芦澤則孝、笠原俊二、馬場正昭 “クロロナフタレン分子の超高分解能レーザー分光”、分子科学討論会、2008年9月26日、福岡
- ② 笠原俊二、山脇三知、馬場正昭、“ジベンゾフラン分子の超高分解能レーザー分光”、分子科学討論会、2008年9月26日、福岡
- ③ 吉田和人、笠原俊二、馬場正昭、“ナフタレン分子の超高分解能レーザー分光”、分子科学討論会、2008年9月24日、福岡
- ④ 仙波洋介、笠原俊二、馬場正昭、“ベンゼンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のドップラーフリー二光子吸収分光”、分子科学討論会、2008年9月24日、福岡
- ⑤ K. Yoshida, S. Kasahara, and M. Baba, “Ultrahigh-resolution spectroscopy and the Zeeman effect of naphthalene $S_1 \leftarrow S_0$ transition”, 63rd Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 20, 2008, Ohio (USA)
- ⑥ Y. Semba, S. Kasahara, and M. Baba, “Doppler-free two-photon excitation spectroscopy of benzene in a molecular beam”, 63rd Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 17, 2008, Ohio (USA)
- ⑦ M. Baba, K. Yoshida, Y. Semba, and S. Kasahara, “Ultrahigh-resolution spectroscopy of anthracene”, 63rd Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy, June 17, 2008, Ohio (USA)
- ⑧ 仙波洋介、笠原俊二、馬場正昭、“分子線を用いたベンゼンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移におけるドップラーフリー二光子吸収分光法”、化学反応討論会、2008年6月3日、札幌
- ⑨ 吉田和人、笠原俊二、馬場正昭、“ナフタレン分子の超高分解能レーザー分光と励起状態ダイナミクス”、化学反応討論会、2008年6月3日、札幌
- ⑩ 仙波洋介、笠原俊二、馬場正昭、“分子線を用いたベンゼンのドップラーフリー二光子吸収分光”、○分子分光研究会、2008年5月17日、神戸
- ⑪ 吉田和人、笠原俊二、馬場正昭、“ナフタレン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能レーザー分光と磁場効果”、分子分光研究会、2008年5月17日、神戸
- ⑫ S. Kasahara, M. Yamawaki, and M. Baba, “High-resolution laser spectroscopy of dibenzofuran molecule”, Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, Sep. 26, 2007, Kobe (Japan)

- ⑬ Y. Semba, S. Kasahara, and M. Baba, “Doppler-free two-photon excitation spectroscopy of benzene $S_1 \leftarrow S_0$ transition with a molecular beam”, Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, Sep. 25, 2007, Kobe (Japan)
- ⑭ K. Yoshida, S. Kasahara, and M. Baba, “High-resolution laser spectroscopy and the Zeeman effect of naphthalene $S_1 \leftarrow S_0$ transition”, Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, Sep. 25, 2007, Kobe (Japan)
- ⑮ M. Baba, M. Saito, Y. Noma, K. Shinohara, and S. Kasahara, “Ultrahigh-resolution laser spectroscopy of anthracene”, Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, Sep. 25, 2007, Kobe (Japan)
- ⑯ 馬場正昭、齊藤智久、篠原圭介、仙波洋介、吉田和人、笠原俊二、“アントラセン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能レーザー分光”、分子科学討論会、2007年9月17日、仙台
- ⑰ 仙波洋介、笠原俊二、馬場正昭、“分子線を用いたドップラーフリー二光子吸収によるベンゼンの超高分解能分光”、分子科学討論会、2007年9月17日、仙台
- ⑱ 吉田和人、神澤賢一郎、笠原俊二、馬場正昭、“ナフタレン分子の S_1 状態における状態間相互作用の解明”、分子科学討論会、2007年9月17日、仙台
- ⑲ 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、2007年9月17日、仙台
- ⑳ S. Kasahara, M. Yamawaki, and M. Baba, “Ultrahigh-resolution spectroscopy and Zeeman effect of dibenzofuran $S_1 \leftarrow S_0$ transition”, 20th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Sep. 3, 2007, Dijon (France)

[その他]

ホームページ
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~kasha/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笠原 俊二 (KASAHARA SHUNJI)
神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子
フォトサイエンス研究センター・准教授
研究者番号: 00260646

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし