

1P124 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

(神戸大分子フォト¹, 京都大院理²)

○吉田 和人¹, 神澤 賢一郎¹, 笠原 俊二¹, 馬場 正昭²

【序】分子の励起状態では、状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などが起こることが知られている。ナフタレン分子についてこれらの励起ダイナミクスを詳細に解明するため数多くの研究が行われてきた。低分解能では、Smalleyらは各振電バンドのピークをパルスレーザーで励起して分散蛍光スペクトルを測定することにより、 0_0^0 バンドから 2122 cm^{-1} 高波数側のバンド ($0_0^0+2122\text{ cm}^{-1}$ バンド) より高

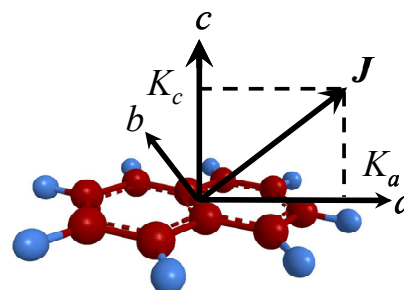


図 1.ナフタレン

エネルギーの各振電バンドでは同じ電子状態内の他の振動準位へ無輻射遷移(IVR)していると報告している[1]。これらのバンドを超高分解能レーザー分光によって測定することができれば、回転遷移線のエネルギーシフトや線幅の広がり観測され、状態間相互作用について詳細な情報が得られると期待できる。そこで、我々は高分解能分光によって、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の幾つかの振電バンドについて観測・解析を行い、各振電バンドについて精度の高い分子定数を決定するとともに、エネルギーシフトや Zeeman 分裂による線幅の広がりを見出し、状態間相互作用に関する情報を得つつある[2-4]。本研究では、より相互作用の影響が強いと報告されている 0_0^0 バンドから 2570 cm^{-1} 高波数側の振電バンド ($0_0^0+2570\text{ cm}^{-1}$ バンド) の超高分解能スペクトルを分子線・レーザー交差法を用いて観測した。さらに、外部磁場によるスペクトル線の変化についても観測した。観測した高分解能スペクトルの解析を行い、状態間相互作用に関する知見を得た。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (SpectraPhysics Millennia Xs) 励起の単一モード波長可変色素レーザー (Coherent CR699-29、色素: R6G、線幅: 1 MHz) を用いた。その出力光を第2次高調波発生外部共振器 (SpectraPhysics WavetrainSC 線幅: 2 MHz) に入射して、紫外レーザー光 (25 mW)を得た。ナフタレン分子を約 $100\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱して気化させ、Arガスとともにパルスノズルより真空中に噴出させ、スキマーとスリットを通すことで並進方向がそろった分子線を生成した。ドップラー効果による線幅の広がりをなくすために分子線と紫外レーザー光を直交させた。励起分子の発光を光電子増倍管によって検出して、超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。さらに、レーザーと分子線の交差点に磁場を印加してスペクトルの変化を観測した。スペクトルの絶対波数は、ヨウ素のドップラーフリー吸収スペクトルとエタロンの透過パターンを用いることで 0.0002 cm^{-1} の精度で決定している。

【結果と考察】ナフタレン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 [$S_1^1B_{1u}(v_{33}=1, v_8=1, v_4=1) \leftarrow S_0^1A_g(v=0)$] の $0_0^0 + 2570\text{ cm}^{-1}$ の振電バンドについて超高分解能レーザー分光を行い、回転線まで分離した蛍光励起ス

ペクトルを $34583.8\sim 34591.3\text{ cm}^{-1}$ の領域で観測した。得られたスペクトル線の線幅は約 15 MHz であった。836 本の回転線の帰属を行い、 $S_1^1B_{1u}$ 状態 [$v_{33}=1, v_8=1, v_4=1$] の分子定数を決定した。図 2 には観測したスペクトルの一部と回転線の帰属を示した。観測された遷移エネルギーと決定した分子定数から計算した遷移エネルギーとの比較を行い、エネルギーシフトが生じていることを見出した。これは状態間相互作用に起因すると考えられる。現在、さらに回転線の帰属を進め、他にも状態間相互作用の生じている場所がないか調べている。図 3 には、磁場によるスペクトル線の変化 (Zeeman 分裂) を示した。回転量子数 K_a が小さいスペクトル線で顕著に線幅の広がりが見られることから磁気モーメントの方向は c 軸であることを見出した。これは、 $0_0^0+2570\text{ cm}^{-1}$ バンドより低エネルギー側の振電バンドでも同様に観測されている。エネルギーシフトが起こっているスペクトル線でも全く同様の Zeeman 分裂が観測されておりエネルギーシフトの原因となる相互作用の有無による Zeeman 分裂の違いがないことが判明した。これは、三重項状態との相互作用ではなく、同じ S_1 状態内の他の振動状態との相互作用であることを支持するものである。現在は、解析を進めるとともに光・光二重共鳴偏光分光法による観測を試みている。

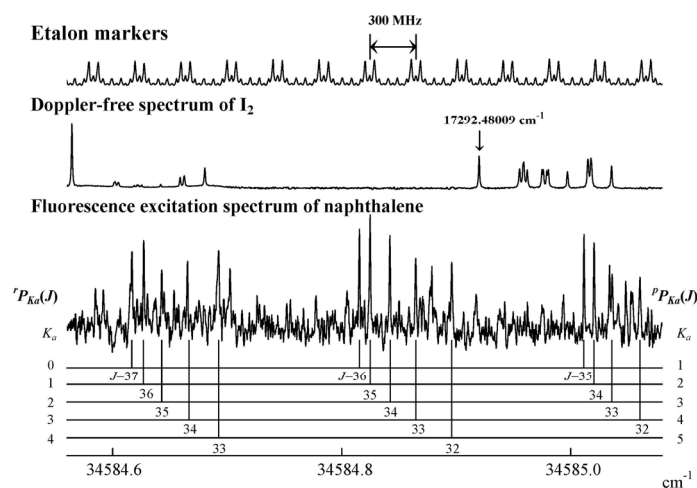


図2. ナフタレン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $0_0^0+2570\text{ cm}^{-1}$ バンドにおいて観測された超高分解能スペクトルの一部

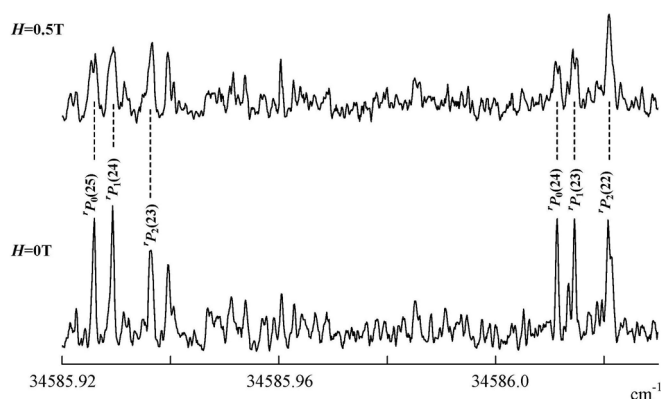


図3. 磁場 ($H=0.5\text{T}$) によるスペクトル線の変化

References

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] D. L. Joo, R. Takahashi, J. O'Reilly, H. Katô, and M. Baba, *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 155 (2002)
- [3] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtröder, Y. Tatamitani, A. Doi, H. Katô, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **119**, 3691 (2003)
- [4] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misino, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **122**, 144303 1-7 (2005)