

1B06 ナフタレン分子の超高分解能レーザー分光

(神戸大院・理¹, 神戸大分子フォト², 京大院・理³)

○吉田 和人¹, 笠原 俊二², 馬場 正昭³

【序】 ナフタレン分子は基本的な芳香族分子であり、その励起状態ダイナミクスを解明するため、これまで数多くの研究が行われてきた。ナフタレン分子の最低電子励起一重項状態 (S_1 状態) のけい光量子収率は、40 %で S_1 状態における主な無輻射遷移は、項間交差 (ISC) であると報告されている[1]。また、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の振電バンドのピークをパルスレーザーで励起して分散けい光スペクトルを測定することにより、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) より高エネルギーの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) していると報告されている[2]。我々は、これまでに $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の幾つかの振電バンドについて回転まで分離したスペクトルを観測・解析し、状態間相互作用に関する情報を得てきた[3-5]。本研究では、 $0_0^0 + 1380 \text{ cm}^{-1}$ バンド、 $0_0^0 + 1390 \text{ cm}^{-1}$ バンド、 $0_0^0 + 2570 \text{ cm}^{-1}$ バンド について回転まで分離したスペクトルを観測した。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。また、 $S_1 \leftarrow S_0$ および $S_2 \leftarrow S_0$ 遷移の幾つかの振電バンドの寿命の観測も行った。

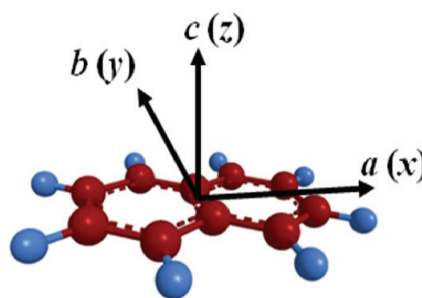


図 1. ナフタレン分子

【実験】 光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Spectra-Physics 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 (Spectra-Physics WavetrainSC 線幅 : 2 MHz) に入射して、紫外レーザー光 (30 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、励起分子からの発光を光電子増倍管によって検出することで、超高分解能けい光励起スペクトルを観測した。さらに、レーザー光と分子線の交差点に電磁石を設置し、磁場を印加してスペクトル線の変化を観測した。また、電磁石の代わりに反射集光鏡を設置することで、SN 比が従来のスペクトルと比べて数倍向上させることができた。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安定化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 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の $0_0^0 + 1380 \text{ cm}^{-1}$ 、 $0_0^0 + 1390 \text{ cm}^{-1}$ 、 $0_0^0 + 2570 \text{ cm}^{-1}$ 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けい光励起スペクトルを観測した。図 2 に $0_0^0 + 1390 \text{ cm}^{-1}$ バンドの観測したスペクトルの一部と回転線の

帰属を示す。それぞれの振電バンドについてこのように回転線の帰属を行い、高い精度で分子定数を決定した。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うことで、 $0_0^0+1390\text{ cm}^{-1}$ 、 $0_0^0+2570\text{ cm}^{-1}$ バンドでは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。図3に、 $0_0^0+1390\text{ cm}^{-1}$ バンドの磁場によるスペクトル線の変化 (Zeeman 分裂) を示す。磁場によるスペクトル線の広がり小さく、回転量子数 K_a が小さいスペクトル線により線幅の広がりが見られることがわかった。これより磁気モーメントは c 軸方向であることを見出した。Zeeman 分裂の大きさと回転量子数依存性から三重項状態との相互作用はほとんどないことがわかった。これは、これまでに観測した他の振電バンドについての磁場によるスペクトル線の広がり大きさ、回転量子数依存性と同様であった。これらの結果から、孤立状態ナフタレン分子の S_1 状態における主な無輻射遷移は、項間交差でなく、内部転換であると推測される。また、 $S_1 \leftarrow S_0$ および $S_2 \leftarrow S_0$ 遷移の幾つかの振電バンドの寿命の観測も行った。現在解析中であり、この結果も合わせて報告する。

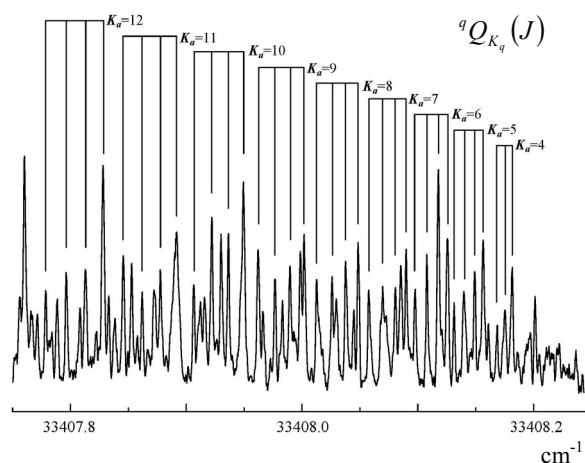


図.2 $0_0^0+1390\text{ cm}^{-1}$ バンドで観測された超高分解能スペクトルと帰属

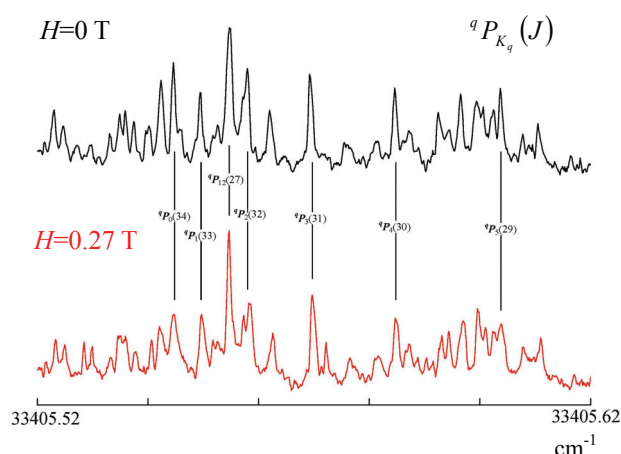


図.3 磁場によるスペクトル線の変化

References

- [1] Fred M. Behlen and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **75**, 5672 (1981)
- [2] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [3] D. L. Joo, R. Takahashi, J. O'Reilly, H. Katô, and M. Baba, *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 155 (2002)
- [4] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtröder, Y. Tatamitani, A. Doi, H. Katô, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **119**, 3691 (2003)
- [5] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misino, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **122**, 144303 (2005)