

2P002

ナフタレン S₁-S₀ 遷移の振電バンドの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)

○中野 拓海¹、山本涼¹、笠原俊二²

High-resolution laser spectroscopy of vibronic bands of Naphthalene S₁-S₀ transition

(Kobe Univ.¹, Kobe Univ. Molecular Photoscience Research Center²)

○Takumi Nakano¹, Ryo Yamamoto¹, and Shunji Kasahara²

【序論】 ナフタレンは基本的な芳香族分子であり、励起状態において状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)が起こることが知られている。これらの励起状態ダイナミクスについて、詳細な知見を得るために数多くの研究が行われてきた。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、S₁←S₀ 遷移の 0-0 バンドから 2122 cm⁻¹ 高波数側に存在する振電バンド(0⁰₀ + 2122 cm⁻¹ バンド) より高エネルギーの各バンドでは同じ電子状態内の他の振動準位への無輻射遷移(IVR)が起こっていると報告している[1]。今回我々はこの IVR 過程が効率よく進行する高エネルギーのバンドの中で、まだ詳細な観測が行われていない 0⁰₀ + 2867 cm⁻¹ と 0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ の各振電バンドについて超高分解能の蛍光励起スペクトルの測定を行った。0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドは Yoshida らによって以前報告されたが[2]、回転線が完全に分離してないため解析はなされていなかったバンドであり、今回は装置の分解能を上げて測定を行った。回転線まで分離したスペクトルの解析を行うことで、状態間相互作用についての知見を得ようと考えている。

【実験】 光源には Nd³⁺:YVO₄ 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、紫外レーザー光を得た。ナフタレンを約 100 °C に加熱して気化させた。気化したナフタレンを Ar ガスと共にパルスノズルから真空チャンバー内に噴出させることで、ジェット冷却された分子線を得た。この分子線をスキマーとスリットに通すことで並進方向がそろった分子線を生成した。こうして得られた分子線と紫外レーザー光を直行させることでドップラー効果による線幅の広がりを抑えた。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測定した。蛍光励起スペクトルの測定と同時に、可視レーザー光の一部を用いてヨウ素のドップラーフリー飽和吸収スペクトルとヨウ素安定化エタロンの透過パターンを観測することで

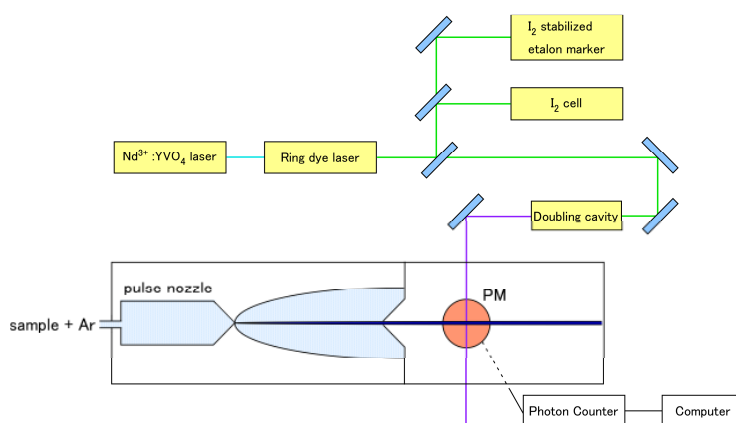


図 1. 実験装置図

0.0002 cm⁻¹の精度で絶対波数を決定した。

【結果と考察】 図2に今回測定したナフタレンの S₁←S₀ 遷移の 0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドのスペクトルを示す。測定されたスペクトルでは、回転線が完全には分離しておらずバックグラウンドに大きな信号が見られた。これまで測定されてきた 0⁰₀ + 2570 cm⁻¹ までの振電バンドでは、このような大きなバックグラウンドの信号は見られなかった。これは振動エネルギーが高くなったことで効率よく IVR 過程が進行しているためであると考えられる。観測されたバンドの形状から、このバンドは b 軸方向に遷移モーメントがある b-type 遷移 ($\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$) であると予測される。ナフタレンの b-type 遷移は S₂ 状態から振電相互作用によって強度を借りているが、0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドは S₂ 状態とのエネルギー差が 821 cm⁻¹ と小さいので、S₂ 状態の影響は大きいと考えられる。また、基底状態の分子定数は Yoshida らが求めた値[2]に固定し、回転温度 30 K、線幅 60 MHz でスペクトルのシミュレーションをおこなった。シミュレーションから得られたスペクトルと実際に測定されたスペクトルの比較を行うことで、0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドにおけるナフタレンの分子定数を予測した。一方、IVR の効率が 0⁰₀ + 3068 cm⁻¹ バンドよりも小さいと考えられる 0⁰₀ + 2867 cm⁻¹ バンドのスペクトルはバックグラウンドの信号がおよそ半分程度になっていた。このスペクトルの解析は現在進行中である。

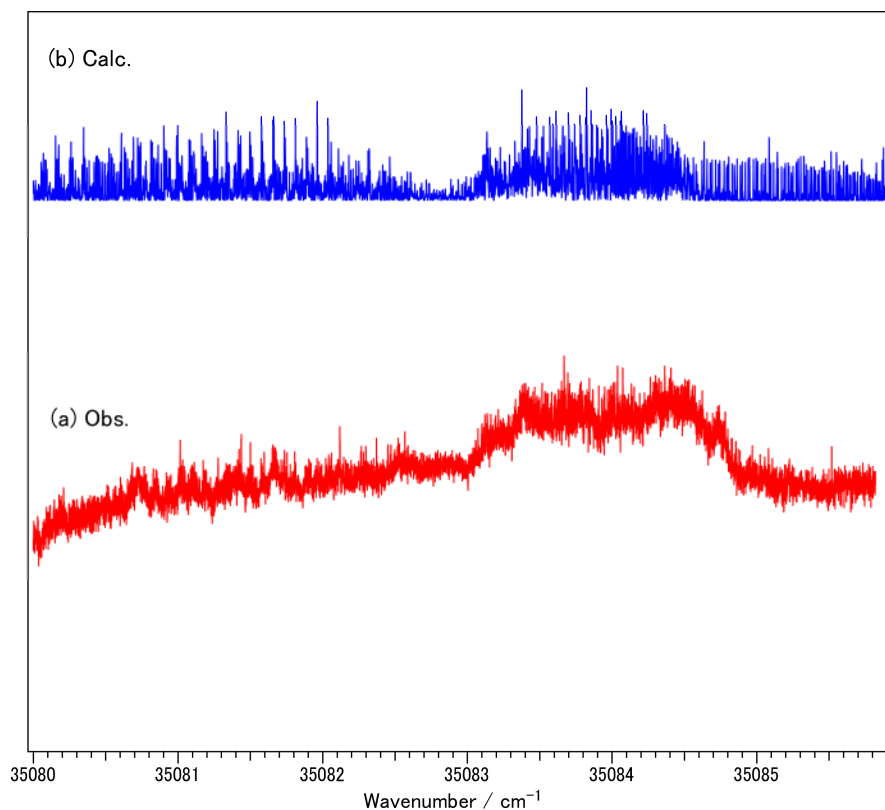


図2. ナフタレンの(a)0⁰₀+3068 cm⁻¹バンドと(b)そのシミュレーション

【Reference】

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 19304 (2009)