

1P005

ナフタレン S_1 - S_0 遷移の高分解能レーザー分光：振電バンドの測定

(神戸大院・理) ○中野 拓海, 黒田 真司, 山本 涼, 笠原 俊二

High-resolution spectroscopy of S_1 - S_0 transition of naphthalene: measurement of vibronic bands

(Kobe Univ.) ○Takumi Nakano, Shinji Kuroda, Ryo Yamamoto, Shunji Kasahara

【序】ナフタレンは単純な構造の多原子分子であり、励起状態において状態間相互作用によって内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)などが起こることが期待できるので、励起状態ダイナミクスについて研究する上で興味深い分子である。Smalley らは $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の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して、0-0 バンドから 2122 cm^{-1} 高波数側に存在する振電バンド ($0^0_0 + 2122 \text{ cm}^{-1}$ バンド) より高エネルギーの各振電バンドで IVR が起こっていると報告している[1]。我々は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、いくつかの振電バンドについて回転線まで分離した蛍光励起スペクトルの測定が行ってきた[2-4]。今回の研究では、0-0 バンド、 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ 、 $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ 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と解析を行った。

【実験】図1に実験装置の概略図を示す。サンプルのナフタレンを約 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱して気化させ、アルゴン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。さらに、スキマーとスリットを用いて切り出すことで、並進方向がそろった分子線を生成した。光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Coherent VerdiV-10) 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) に入射して、単一モード紫外レーザー光(線幅：2 MHz) を得た。分子線と紫外レーザー光を直交させることによって、ドップラー効果による線幅の広がりを抑えた蛍光励起スペクトルの測定を行った。蛍光の検出には光電子増倍管を用いた。また、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 0.0002 cm^{-1} の精度で絶対波数を決定した。

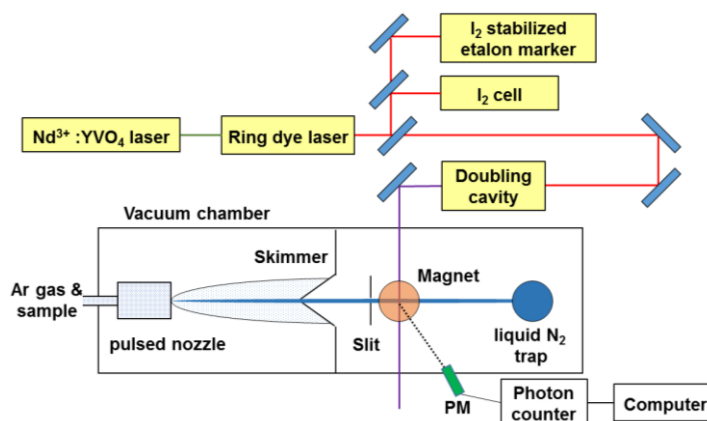


図 1. 実験装置図

【結果と考察】測定された 0-0 バンドではバックグラウンドが小さく、回転線が完全に分離したスペクトルが観測された。また、0-0 バンドについては Zeeman スペクトルの観測も行った。一方、 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドでは回転線がほぼ分離したスペクトルが測定されが、0-0 バンドと比較して、大きなバックグラウンドの信号が見られた。一方、 $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドでは回転線が完全に分離しておらず、また、大きなバックグラウンドも見られた。これら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。振動の帰属から[3]、0-0 バンドと $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドは a 軸方向に遷移モーメントがある a -type 遷移($\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$)、 $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ 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。0-0 バンドでは約 3000 本の回転線の帰属を行い、最小二乗法によってナフタレンの分子定数を高次の項まで決定した。図 2 に測定された 0-0 バンドのスペクトルと回転温度 40 K、線幅 15 MHz、 a -type 遷移としてスペクトルのシミュレーションを示す。0-0 バンド

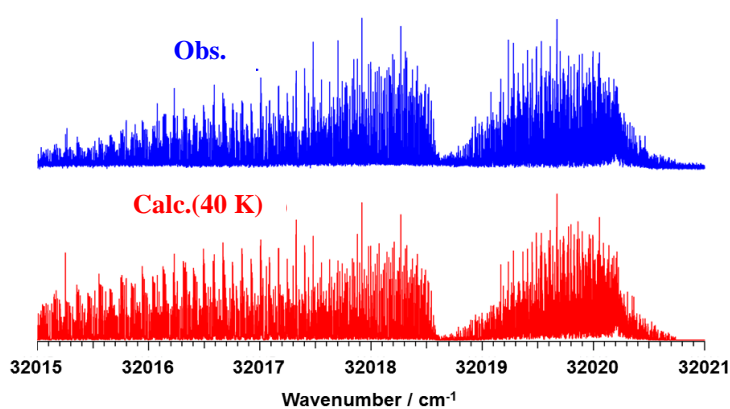


図 2. ナフタレンの 0-0 バンドの蛍光励起スペクトルとシミュレーション

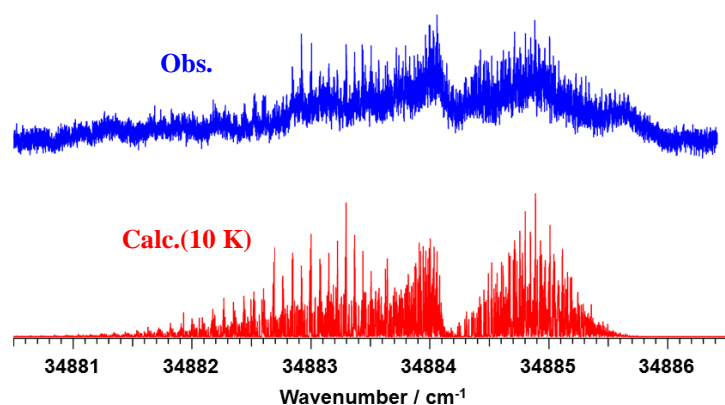


図 3. ナフタレンの $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドの蛍光励起スペクトルとシミュレーション

ではエネルギーシフトは一切見られなかった。 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ と $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドについては回転線の帰属が困難であったため、サンプルの加熱の条件を変えての蛍光励起スペクトルの測定を行った。その結果、回転温度 10 K と 50 K の 2 種のスペクトルが得られた。 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドでは約 90 本の回転線を帰属して、最小二乗法によって回転定数を決定した。図 3 に測定された $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドのスペクトルと回転温度 10 K、線幅 60 MHz、 a -type 遷移としてシミュレーションを示す。大まかなバンド構造は再現されているが、細部はまだ十分に再現されていない部分が存在する。現在、この $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドを $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドと共に回転線の帰属と解析を進めている。

【Reference】

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)
- [3] D. L. Joo, R. Takahashi, J. O'Reilly, H. Kato, and M. Baba, *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 155 (2002)
- [4] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 19304 (2009)