

4D06 ナフタレンと重水素化ナフタレンのドップラーフリー2光子吸収スペクトル (神戸大分子フォト、京大院理*)○大久保光士、御園雅俊、Baek Dae-Yul、馬場正昭*、 加藤肇

【序】ナフタレンには励起状態において1重項-3重項間相互作用が存在すると言われている。高分解能分光を用いて回転線まで分離したスペクトルが得られれば、磁場を加えたときの各遷移のエネルギーシフトや線幅の広がりも観測することができ、それによって1重項-3重項間相互作用の詳細な機構を解明する事が可能となる。

我々は既にナフタレンの $S_1 \ ^1B_{1u}(v_{21}=1) \leftarrow S_0 \ ^1A_g(v=0)$ 遷移のドップラーフリー2光子吸収スペクトルを測定し、振動準位間コリオリ相互作用によるエネルギーシフトや磁場を加えたときの Zeeman 広がりを観測した¹⁾。今回は重水素化ナフタレン($C_{10}D_8$)について同じ遷移を測定し、ナフタレンの結果と比較した。重水素化物についても磁場中における線幅の広がりが観測され、ナフタレンのときと同じような回転準位依存性も見られた。この Zeeman 広がりについて解析し、励起状態の磁気モーメントや3重項性に関する知見を得る。

【実験】光源に $Nd^{3+}:YVO_4$ レーザー励起の波長連続可変色素レーザー(R6G、16843.5-16846.0 cm^{-1} 、直線偏光)を用いた。このレーザー光をアイソレーターに通した後、サンプルセルを配置した外部共振器に入射させた。外部共振器は2枚のミラーからなる Fabry-Perot 型光共振器で、ミラーの反射率は入射側 90%、もう一方は 99%になっている。共振器のフィネスは 40 であり、共鳴条件を満足させることによって光強度を 40 倍に増大させることができた。測定中もこの共鳴条件を保つため、誤差信号を用いてフィードバックをかけることにより、共振器長を制御した。さらにセルに電磁石を取り付け、光の進行方向および偏光方向と直交する方向に磁場を加えた。励起された分子からのけい光を光電子増倍管で検出し、フォトンカウンターで計数した。

さらにヨウ素のドップラーフリースペクトルおよび周波数マーカをナフタレンのスペクトルと同時に測定し、これらを波数標準として用いることで各信号の絶対波数を 0.0002 cm^{-1} の精度で求めた。

【結果】磁場を加えると信号の線幅が Zeeman 効果によって広がるのが、重水素化ナフタレンについても観測された。 J を全角運動量、 K を J の長軸方向成分とすると、広がりには図に示すように J が大きくなるほど大きく、また K が大きくなるほど小さくなっている。広がりの K 依存性から、励起状態の磁気モーメントが分子平面に対し垂直方向にあることが分かった。

一重項-三重項間の等エネルギー的な相互作用があった場合、一部の回転線において不規則な線形の変化やエネルギーシフトが起こることが予想される。ところが Zeeman 効果には観測した全ての領域において規則的な線幅の広がりしか見られず、また J が大きくなるほど小さくなっていたことから、観測した励起状態の磁氣的性質は電子状態間のコリオリ相互作用からきていると思われる。 S_1 状態と約 4000 cm^{-1} 高エネルギー側にある S_2 状態との相互作用を考えると、対称性から S_1 状態は y 軸方向(分子平面に対し垂直方向)に磁気モーメントを持つことになり、観測結果と一致する。この相互作用については今後さらに定量的な検討を行うとともに、振動準位を変えたときの Zeeman 効果への影響からも実験的に検証していく予定である。

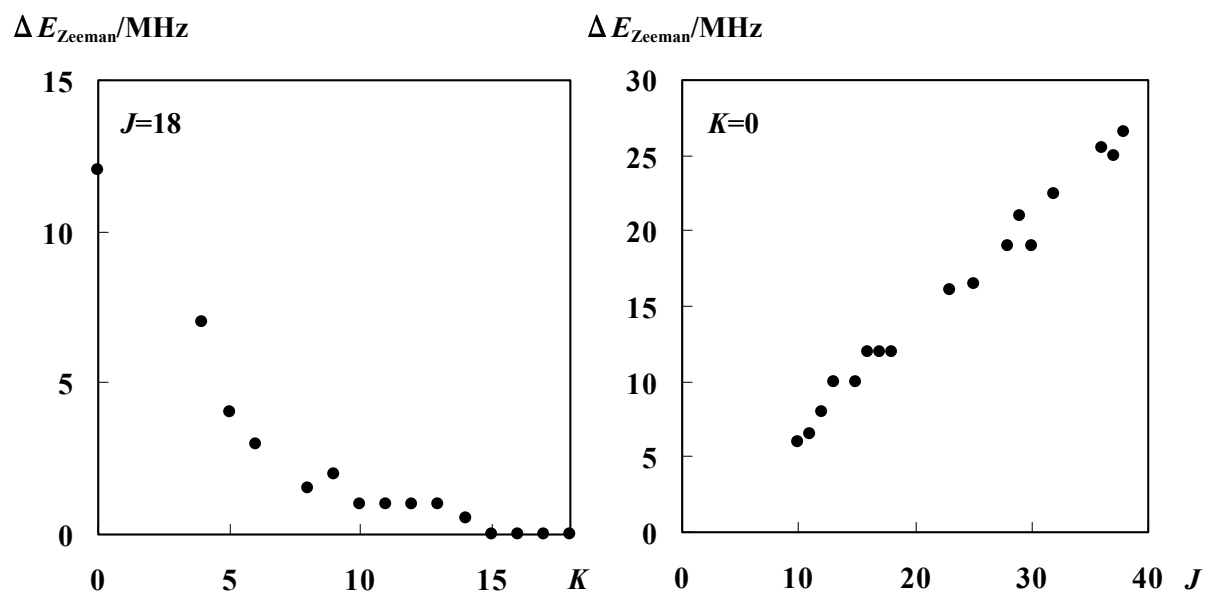


図. 重水素化ナフタレンにおける Zeeman 広がり の回転準位依存性($H=0.2$ T)

- 1) M. Okubo, M. Misono, J. G. Wang, M. Baba, and H. Kato, J. Chem. Phys. **116**, 9293 (2002)