

## 4D07 ナフタレン分子の紫外領域における超高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト<sup>1</sup>・京大院理<sup>2</sup>) 笠原 俊二<sup>1</sup>, 山脇 三知<sup>1</sup>, 秋田 公美<sup>1</sup>, 馬場 正昭<sup>2</sup>

**【序】**ナフタレン分子の  $S_1 \rightarrow S_0$  遷移は近紫外領域にあり、これまでに多くの低分解能での分光研究がなされてきた。中でも、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 バンドから  $2122 \text{ cm}^{-1}$  以上の高波数の各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が見出されると期待できる。そこで、我々は、0-0 バンドをはじめ 0-0 バンドから  $1559 \text{ cm}^{-1}$  高波数のバンドに至るまでの幾つかのバンドを、分子線を用いたサブドップラー分光法、ドップラーフリー偏光ラベル分光法および光・光二重共鳴偏光ラベル分光法、ドップラーフリー二光子吸収分光法を用いて高分解能での観測を行い、各バンドの分子定数を決定すると共に、エネルギーシフトや外部磁場存在下における Zeeman 効果による線幅の広がりを見出し、励起状態の相互作用に関する研究を行ってきた[1-3]。本研究では、これまでの結果に加え、新たに幾つかのバンドについて観測を行い、とくに、IVR が始まるとされている  $2122 \text{ cm}^{-1}$  を超えるバンドについても超高分解能分光スペクトルの観測を試みた。

**【実験】**単一モード波長可変リングレーザー(Coherent CR699-29 線幅 1MHz)の出力光を第二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、出力 20 mW]を得た。分子線を用いた実験では、ナフタレンを約 120 °C に過熱して 1 気圧の Ar とともに 30 Hz のパルスノズルより差動排気型チャンバーに噴出させ、スキマー(1 mm)とスリット(幅 0.5 mm)により並進方向の揃った分子線を生成した。得られた分子線と紫外レーザー光とを直交させて、励起分子の発光を光電子増倍管により検出して高分解能蛍光励起スペクトルを得た。得られたスペクトル線の線幅はおよそ 15 MHz であった。また、電磁石によりレーザー光と分子線に対して直角方向に外部磁場を印加してスペクトル線の磁場による変化を観測した。このとき、レーザー光の偏光は磁場に対して垂直とした。また、セルを用いた実験では、単一モード紫外レーザー光によりドップラーフリー偏光分光スペクトルを観測した。特に、エネルギーシフトが生じて帰属が困難な領域については、第二の単一モード紫外レーザー光を導入して、ドップラーフリーUV-UV 光・光二重共鳴偏光分光スペクトルを観測した。この方法では、一方のレーザー光 (pump 光) によりドップラーフリー偏光分光法を行い、特定遷移の中心波数にレーザーの波数を固定しつつ、もう一方のレー

表 1. 超高分解能分光法により観測されたナフタレンの  $S_1 \rightarrow S_0$  遷移

excess energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	band type	vib. assign.	method	assigned lines	energy shift	Zeeman splitting
0	A	$0^0_0$	MB	1043	not found	found
435	B	$33^1_0$	MB/PL	10644	not found	found
908	B	$32^1_0$	MB	3298	not found	found
1422	B	$33^1_0 7^1_0$	MB/PL	3642	found	found
1432	A	$3^1_0$	MB/PL	1656	not found	found
1559	B	$21^1_0$	TP	1098	found	found
2122	B	$33^1_0 7^1_0 8^1_0$	MB/PL	1656	found	found

MB: 分子線・レーザー直交法、PL: 偏光分光法、TP: 二光子吸収法

ザー光 (probe 光) をセルに入射して波数掃引することで、pump 光によって選択された単一の準位からの probe 光による遷移のみを観測することができるため、帰属の容易なスペクトルとして観測することが可能となる。観測されたスペクトル線の線幅は 15 MHz、スペクトル線の読み取り精度は  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  である。

【結果】これまでに高分解能分光により観測・帰属された  $S_1 \ ^1B_{1u}(v) \rightarrow S_0 \ ^1A_g(v=0)$  遷移を表 1 に示す。観測・解析された各振電バンドのうち 0-0 バンドを含む 3 つのバンドは A-type 遷移であり、それ以外の遷移は B-type のバンドであった。A-type のバンドは  $S_3 \ ^1B_{3u}$  状態から、B-type のバンドは  $S_2 \ ^1B_{2u}$  状態から振電相互作用により強度を借りて観測されたと考えられる。

すべてのバンドについて外部磁場の存在下で微小な Zeeman 分裂に起因するスペクトル線の広がりを見出し、その回転量子数( $J, K$ )依存性からその機構を明らかにした。バンドによる違いはほとんど無く、どのバンドでも同程度の Zeeman 効果が観測された。とくに、最も強度の弱い 0-0 バンドについて、これまで Zeeman 効果によるスペクトル線の広がりはないとされていたが、最近の観測により、他のバンドと同程度の Zeeman 効果があることを明らかにした。

0-0 バンドから  $910 \text{ cm}^{-1}$  までのバンド (以降、各振電バンドは 0-0 バンドからのエネルギーで呼ぶこととする) では回転線は規則正しく、エネルギーシフトは全く見られなかった。これに対し、 $1422 \text{ cm}^{-1}$  バンドでは回転量子数  $J$  が大きなところで微小なエネルギーシフトが観測された。これは、冷却された分子線での観測では観測されなかったが、室温セル中での観測により回転量子数  $J$  が大きな領域の情報が得られることで、はじめてシフトが存在していることを明らかにしたものである。さらに高波数側では、IVR が始まるとされている  $2122 \text{ cm}^{-1}$  バンドについて分子線による観測を行った。観測されたスペクトルの一部を図 1 に示す。解析の結果、 $2122 \text{ cm}^{-1}$  バンドの分子定数を決定すると共に回転量子数の小さな領域 ( $J < 30$ ) においてもエネルギーシフトが存在することが明らかとなった。

( 図中の矢印はエネルギーシフトが極大となる回転線を示している。)

現在、このようなシフトを中心に、 $2122 \text{ cm}^{-1}$  バンドの解析を進めると共に、さらに高波数側の  $2410 \text{ cm}^{-1}$  等の観測を試みており、それらの結果もあわせて報告する。

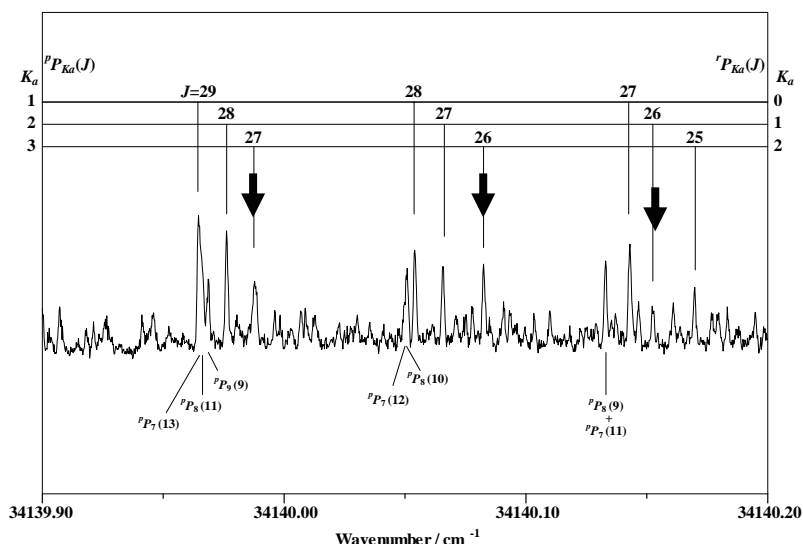


図 1. ナフタレン  $S_1 \rightarrow S_0$   $2122 \text{ cm}^{-1}$  バンドの超高分解能スペクトル

- References [1] R. E. Smalley, *et al.*, J. Chem. Phys. **74**, 43 (1981)  
 [2] M. Okubo, *et al.*, J. Chem. Phys. **116**, 9293 (2002)  
 [3] D. L. Joo, *et al.*, J. Mol. Spectrosc. **215**, 155 (2002)  
 [4] M. H. Kabir, *et al.*, J. Chem. Phys. **119**, 3691 (2003)