

## 4B03 ナフタレン分子の超高分解能レーザー分光と励起分子ダイナミクス

(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>, 吉田和人<sup>1</sup>, 山脇 三知<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、これまでに多くの分光研究がなされてきた。低分解能では、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  $2122 \text{ cm}^{-1}$  高波数のバンド ( $0_0^0 + 2122 \text{ cm}^{-1}$  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レーザー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観測されると期待できる。そこで、我々は、0-0 バンドをはじめ  $0_0^0 + 1559 \text{ cm}^{-1}$  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、回転線まで分離したスペクトルを観測して、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、 $0_0^0 + 2410 \text{ cm}^{-1}$  高波数のバンドまでについての解析結果を、特に、IVR が始まるとされている  $0_0^0 + 2123 \text{ cm}^{-1}$  バンド以上で顕著に見られた状態間相互作用や、0-0 バンドを含む全バンドで観測された Zeeman 分裂について考察する。

【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 気圧に過熱して 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

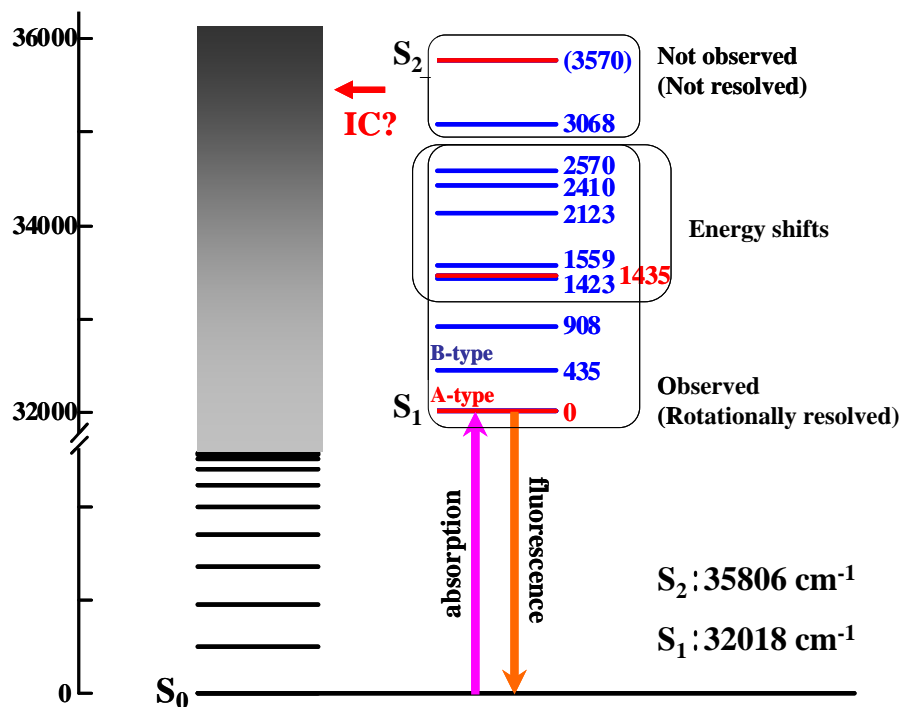


図 1. ナフタレン  $S_1 \rightarrow S_0$  遷移において観測された振電バンド

ペクトルを得た。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、ドップラーフリー偏光分光スペクトルならびにドップラーフリーUV-UV 光・光二重共鳴偏光分光スペクトル、ドップラーフリー二光子吸収分光スペクトルの観測も行った。観測されたスペクトル線の線幅は 15 MHz 程度であり、スペクトル線の読み取り精度は  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  であった。

【結果】これまでに高分解能分光により観測された  $S_1 \ ^1B_{1u}(v) \rightarrow S_0 \ ^1A_g(v=0)$  遷移の振電バンドを図 1 に模式的に示す。このうち、0-0 バンドから  $0_0^0 + 2410 \text{ cm}^{-1}$  バンドまでは回転線が分離されたスペクトルとして観測されたが、 $0_0^0 + 2570 \text{ cm}^{-1}$  では回転線は一部のみ観測され、それ以上では回転線は観測されなかった。これは、強度が小さくなって観測できなくなったのか IVR によって線幅が増大したためか现阶段では判断が難しく、現在、さらに感度を上げた観測を試みている。回転線が分離された領域では、 $0_0^0 + 1423 \text{ cm}^{-1}$  バンドより高波数側で回転準位における局所的なエネルギーシフトを見出し、状態間相互作用の存在を明確にした。IVR が始まるとされている  $0_0^0 + 2123 \text{ cm}^{-1}$  バンドについて分子線を用いて観測されたスペクトルの一部(上段)とその磁場によるスペクトル変化(下段)を図 2 に示す(図中の矢印はエネルギーシフトを示す)。全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た。回転量子数 ( $J, K$ ) 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り、この磁気モーメントは、 $S_1 \ ^1B_{1u}$  状態が  $S_2 \ ^1B_{3u}$  状態との  $J-L$  カップリングによって生じ、三重項との直接的な相互作用はないと結論した。また、Zeeman 分裂のバンドによる違いはほとんど無く、0-0 バンドも含めて、どのバンドでも同程度の大きさであり、同様の回転量子数 ( $J, K$ ) 依存性が観測された。

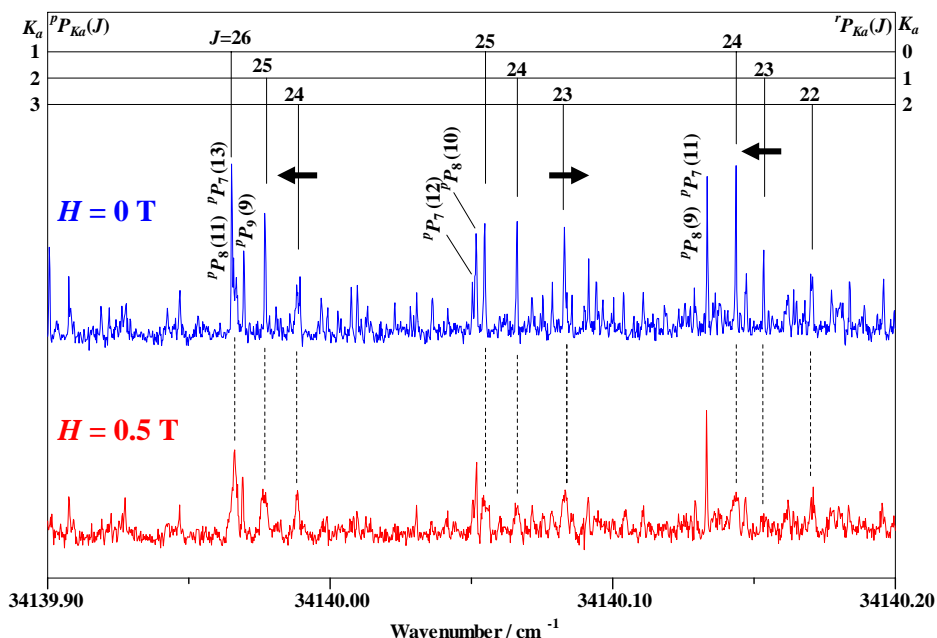


図 2. ナフタレン  $S_1 \rightarrow S_0$   $2123 \text{ cm}^{-1}$  バンドの超高分解能スペクトル

#### References

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misino, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **122**, 144303 1-7 (2005)
- [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)