

ナフタレン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト¹・京大院理²) ○吉田 和人¹, 馬場 正昭², 笠原 俊二¹

Ultra-high-Resolution Laser Spectroscopy of $S_1 \leftarrow S_0$ Transition of Naphthalene

(¹Kobe Univ. ²Kyoto Univ.) ○K. Yoshida¹, M. Baba², and Shunji Kasahara¹

Rotationally resolved ultra-high-resolution excitation spectrum of naphthalene has been observed for $0_0^0+2570 \text{ cm}^{-1}$ band of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition by crossing a frequency-doubled single-mode laser perpendicular to a collimated molecular beam. Several hundred lines are assigned and the molecular constants were determined. The local energy shifts were found in this band similar to 0_0^0+1423 , 0_0^0+2212 , $0_0^0+2410 \text{ cm}^{-1}$ bands, and identified as originating from the Coriolis interaction with other vibrational levels.

【序】分子の励起状態では、状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などが起こることが知られている。ナフタレン分子についてこれらの励起ダイナミクスを詳細に解明するため数多くの研究が行われてきた。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 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観測されると期待できる。そこで、我々は高分解能分光によって、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の幾つかの振電バンドについて観測・解析を行い、各振電バンドについて精度の高い分子定数が決定するとともに、エネルギーシフトや Zeeman 分裂による線幅の広がりを見出し、状態間相互作用に関する情報を得つつある[2-4]。本研究では、より相互作用の影響が強いと考えられる領域について、これまでに高分解能分光では観測されていない 0_0^0 バンドより 2570 cm^{-1} 高波数側の振電バンド ($0_0^0+2570 \text{ cm}^{-1}$ バンド) の超高分解能スペクトルを分子線・レーザー交差法を用いて観測した。観測した高分解能スペクトルの解析を行い、状態間相互作用に関する知見を得た。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 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 (25 mW)を得た。試料であるナフタレン分子は、約 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱して気化させ、約 1 atm のアルゴンガスとともにパルスノズルより真空中に噴出させ、スキマー ($\phi=1 \text{ mm}$) とスリット(幅 1 mm)を通すことで並進方向がそろった分子線を生成した。ドップラー幅の影響をなくするために分子線と紫外レーザー光を直交させて、励起分子の発光を光電子増倍管により検出し、超高分解能蛍光励起スペクトルを得た。また、レーザー光の絶対波数を校正する

ために、レーザー光の一部を取り出してヨウ素のドップラーフリー吸収スペクトルとエタロンの透過パターンを同時に測定し、 0.0002 cm^{-1} の精度でスペクトルの絶対波数を決定した。

【結果と考察】 ナフタレン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の $0_0^0 + 2570\text{ cm}^{-1}$ の振電バンド [$S_1^1B_{1u} (v_{33}=1, v_8=1, v_4=1) \leftarrow S_0^1A_g (v=0)$] について超高分解能レーザー分光を行い、回転線まで分離したスペクトルを $34583.6\text{ cm}^{-1} \sim 34589.8\text{ cm}^{-1}$ の領域で観測した。観測したスペクトルの全体のパターンからこのバンドは、 b 軸方向に遷移モーメントがある B-type 遷移 ($\Delta J=0, \pm 1$ $\Delta K_a=\pm 1$ $\Delta K_c=\pm 1$) であることを見出した。回転線の帰属を行った結果、 P 枝について 332 本の回転線を帰属することができ、各回転線の絶対波数から $S_1^1B_{1u} (v_{33}=1, v_8=1, v_4=1)$ 状態の分子定数を決定した。図に観測したスペクトルの一部と回転線の帰属を示す。さらに、観測された遷移エネルギーと決定した分子定数から計算した遷移エネルギーの比較を行い、エネルギーシフトが生じていることを見出し、状態間相互作用が起こっていること確認した。観測されたエネルギーシフトは $0_0^0 + 1423$ 、 $0_0^0 + 2213$ 、 $0_0^0 + 2410\text{ cm}^{-1}$ の振電バンドで見出したエネルギーシフトと同様の傾向があり、これらの結果についてもあわせて報告する。現在、 R 枝の帰属を進めるとともに、S/N 比の向上と外部磁場下でのゼーマンスペクトルの観測、さらに高波数領域でのバンドの観測を試みている。

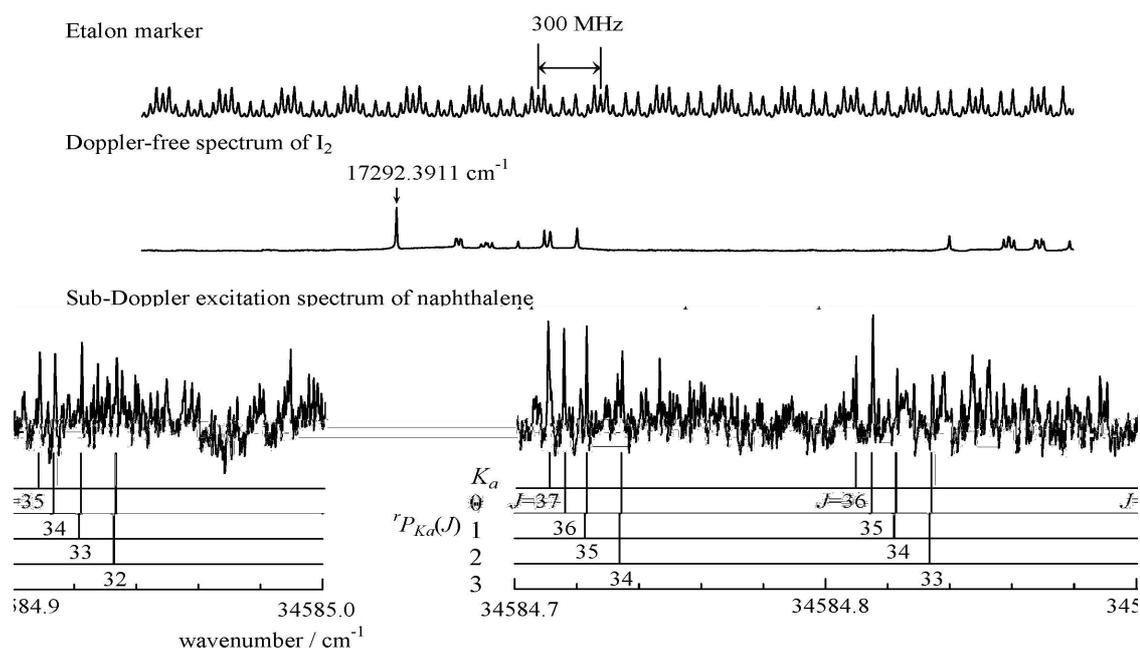


図. 観測されたナフタレン $S_1 \leftarrow S_0 0_0^0 + 2570\text{ cm}^{-1}$ バンドの超高分解能スペクトルの一部

References

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] D. L. Joo, R. Takahashi, J. O'Reilly, H. Katô, and M. Baba, *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 155 (2002)
- [3] M. H. Kabir, S. Kasahara, W. Demtröder, Y. Tatamitani, A. Doi, H. Katô, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **119**, 3691 (2003)
- [4] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misino, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **122**, 144303 1-7 (2005)