

ナフタレンの S_1 状態の高振動状態の高分解能レーザー分光

(神戸大院理) ○中野拓海・山本涼・笠原俊二

High-resolution laser spectroscopy of high vibrational state of naphthalene S_1 state

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

We have measured high-resolution fluorescence excitation spectra of the $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ and $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ bands of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of naphthalene. From the rotationally resolved spectra, it is expected to understand about excited states dynamics.

【序論】 ナフタレンは単純な構造の芳香族分子であり、励起状態において状態間相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)が起こることが知られている。これらの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数多くの研究が行われてきた。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、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 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バンドでは同じ電子状態内の他の振動準位への無輻射遷移(IVR)が起こっていると報告している[1]。今回我々はこの IVR 過程が効率よく進行する高エネルギーのバンドの中で、まだ詳細な観測が行われていない $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ と $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ 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を行った。 $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドはYoshida らによって以前報告されたが[2]、回転線が完全に分離してないため解析はなされていなかったバンドであり、装置の分解能を上げて測定を行うことで解析を試みた。回転線まで分離したスペクトルの解析を行うことで、状態間相互作用についての詳細な知見を得ようと考えている。

【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は約 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 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。分子線は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。励起分子からの蛍光は光電子増倍管を用いて検出した。分子線と紫外レーザー光を直行させることで、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。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

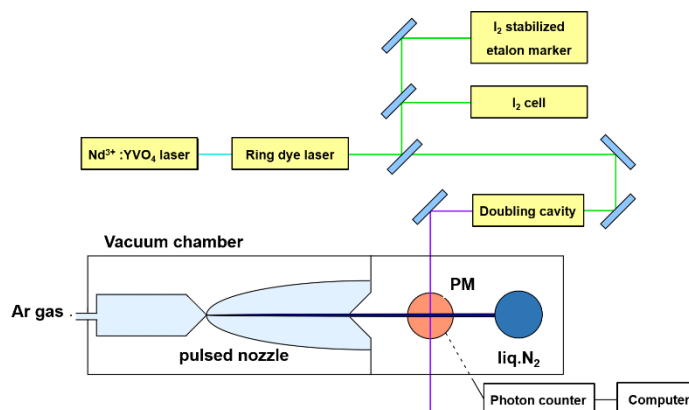


図1. 実験装置図

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。

【結果と考察】 図2に今回測定したナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドのスペクトルを示す。測定されたスペクトルでは、回転線が完全には分離しておらずバックグラウンドに比較的大きな信号が見られた。これまでに測定されてきた $0^0_0 + 2570 \text{ cm}^{-1}$ までの振電バンドでは、このような大きなバックグラウンドの信号は見られなかった。これ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[2]から、このバンドは a 軸方向に遷移モーメントがある a-type 遷移 ($\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$) であると予測される。基底状態の分子定数を Yoshida らが求めた値[3]に固定し、回転温度 30 K、線幅 60 MHz、a-type 遷移としてスペクトルのシミュレーションを行った。シミュレーションから得られたスペクトルも図2に示した。これらの比較から、 $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドにおけるナフタレンの分子定数を予測した。一方、IVR の効率が $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドよりも大きいと考えられる $0^0_0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドのスペクトルではバックグラウンドの信号が $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドに比べて2倍以上大きく、回転構造は見られたものより複雑な構造を持つことが解った。現在、これらのバンドの解析を進めている。

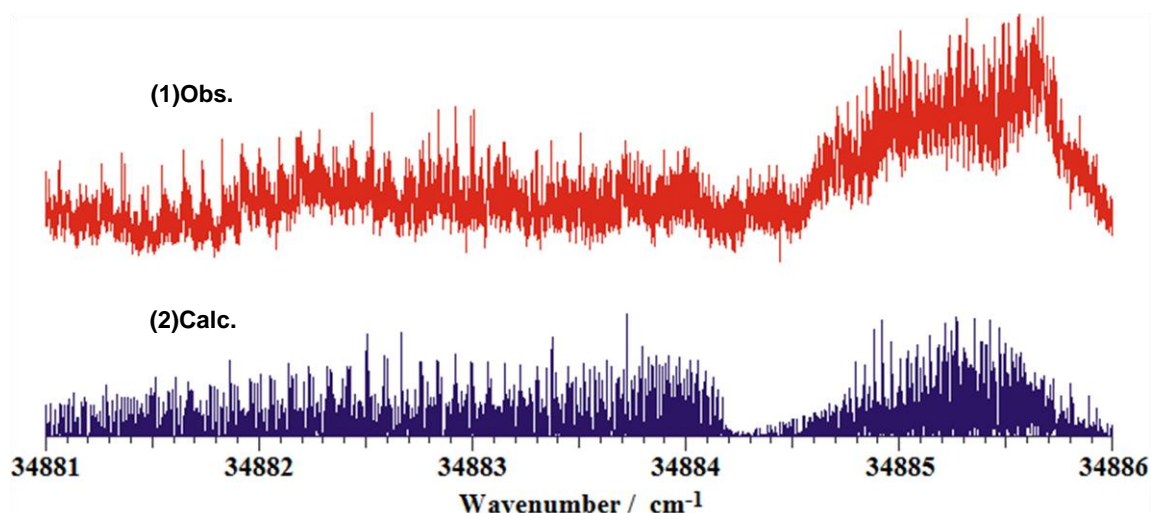


図2. ナフタレンの(1) $0^0_0 + 2866 \text{ cm}^{-1}$ バンドと(2)そのシミュレーション

【Reference】

- [1] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [2] S. M. Beck, D. E. Powers, J. B. Hopkins, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **73**, 2019 (1980)
- [3] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 19304 (2009)