

高分解能レーザー分光法によるアセトアルデヒドの大振幅振動の研究

(神戸大院理^a, 神戸大学分子フォト^b)

○谷口凜^a・中島康輔^a・清水陽^a・笠原俊二^b・馬場正昭^b

Large amplitude motions of acetaldehyde studied by high-resolution laser spectroscopy (Graduate School of Science, Kobe Univ.^a, MPRC, Kobe Univ.^b)

Rin Taniguchi^a, Kosuke Nakajima^a, Akira Shimizu^a, Shunji Kasahara^b, Masaaki Baba^b

【Abstract】 Acetaldehyde is one of a prototype molecule which has large amplitude motions. Large amplitude motion is known to complicate the rotational structure by interacting with the overall rotation of the molecule. In the S_0 ground state, the energy level structure were understood by considering the methyl torsional motion (ν_{15} mode). On the other hand, in the S_1 state, it is necessary to consider to the aldehyde-hydrogen inversion motion (ν_{14} mode) in addition to the methyl torsion. In this work, we observed rotationally-resolved high-resolution fluorescence excitation spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of acetaldehyde. As a result, the rotational structure was assigned, and the rotational constants of $14^{0+}_0 15^2_0$ and $14^{0-}_0 15^4_0$ band were obtained. In the observed spectra, line splitting and broadening were found in some rotational lines, indicating the presence of local perturbations.

【序】 エネルギー幅の狭い単一モードレーザーを用いて蛍光励起スペクトルを測定すると回転線まで分離したスペクトルが得られ、分子の励起状態の詳細な情報を知ることが期待できる。アセトアルデヒドは大振幅振動(Fig.1)を持つ単純な分子であることから、分光学的に興味深い分子である。

S_0 状態ではメチル基の内部回転が大振幅振動となっており、Hougen ら[1]によってメチル基の内部回転(ν_{15})による相互作用を取り込んだ詳細なスペクトルの解析がなされている。 S_1 状態ではメチル基の内部回転に加え、アルデヒド水素の反転運動(ν_{14})が大振幅振動となっており、これらの大振幅振動と全体回転の相互作用によって回転構造が複雑化することが知られている。Chou ら[2]によると、 $14^{0-}_0 15^4_0$ バンドの回転定数は 7.012 cm^{-1} と報告されており、アセトアルデヒドの構造から考えられる回転定数と大きく離れた値となっている。本研究ではアセトアルデヒドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能蛍光励起スペクトルを観測し、 $14^{0+}_0 15^2_0$ と $14^{0-}_0 15^4_0$ バンドについて帰属および解析を行った。

【実験】 Fig.2 に実験装置図を示す。Nd:YVO₄ レーザー(SpectraPhysics Millennia Xs)で励起した単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29)と、第2次高周波発生用外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)を用いて単一モード紫外レーザー光を得た。アセトアルデヒドの蒸気をパルスノズルで真空中に噴出させて、直下のスキマーを通すことで並進方向をそろえた分子線を得た。分子線とレーザー光を垂直に交差させ、発生する蛍光を光電子増倍管で検出し、ドップラー幅を抑えた高分解能蛍光励起スペクトルを得た。アセトアルデヒドの蛍光励起スペクトルはスペクトル強度が非常に小さいため、球面鏡と回転楕円体鏡を組み合わせた高感度検出システムを用いることに

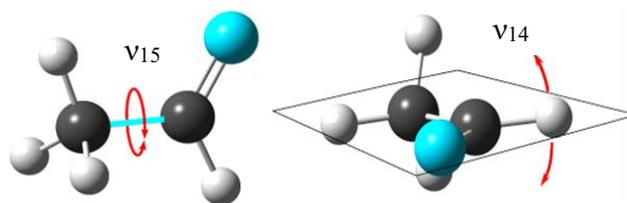


Fig.1. Methyl rotation (ν_{15}) and Waggling of aldehyde-hydrogen (ν_{14})

よって検出感度を高め測定を行った。

【結果・考察】 実験によって $14^0_015^2_0$ バンドと $14^0_015^4_0$ バンドの回転線まで分離した高分解能スペクトルが得られた。 $14^0_015^2_0$ バンドはメチル基の内部回転における回転障壁を超えない準位への遷移であるため大振幅振動の影響が小さいのに対し、 $14^0_015^4_0$ バンドは回転障壁を超えた領域であるため大振幅振動の影響を強く受ける。Fig.2(a)に観測された $14^0_015^2_0$ バンドの全体像を示す。 $14^0_015^2_0$ バンドでは非対称コマ分子としてシミュレーションしたスペクトルによって回転線を一本ずつ帰属したところ、観測結果とシミュレーションによるスペクトルがよく一致した。しかし Fig.2(b)に示すように $rQ_0(3)$ のピークは強度が弱く線幅も広がっていたため局所的な相互作用があると考えられる。一方 $14^0_015^4_0$ バンドでも同様に回転線を一本ずつ帰属したところ、 $K=0$ の回転線を帰属することができた。その一部を Fig.3(b)に示す。Fig.3(b) では Fig.2(b)と比べて $rQ_0(3)$ と $qR_1(2)$ のピークで明らかな分裂が見つかった。この2つのピークは励起状態の量子数は $J=3, K_a'=1, K_c'=2$ であり、このエネルギー準位に局所的ではあるがより強い相互作用があり、分裂したスペクトル線は相互作用の相手状態と考えられる。またこのバンドについては、大振幅振動の影響が大きく、非対称コマ分子としてシミュレーションしたスペクトルでは精度よく帰属することができなかった。そこで大振幅振動の慣性モーメントとポテンシャルをハミルトニアンに取り込み計算を行ったところ 7.012 cm^{-1} と報告されていた回転定数は 1.5997 cm^{-1} となり、妥当な値を得ることができた。

【参考文献】

- [1] J. T. Hougen, I. Kleiner, and M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 559 (1994).
 [2] Y.-C. Chou, C.-L. Huang, I.-C. Chen, C.-K. Ni, A. H. Kung, *J. Chem. Phys.* **115**, 5089, (2001)

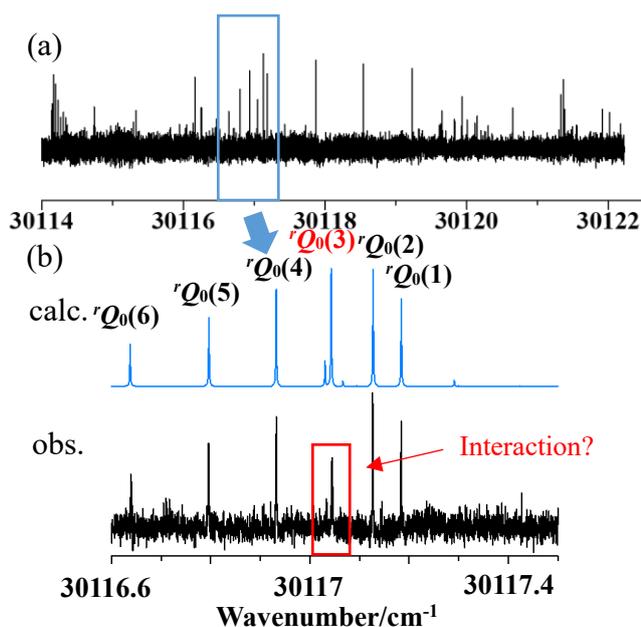


Fig.2. High-resolution spectrum of $14^0_015^2_0$ band
 (a) Observed Spectrum. ($30114\sim 30122.2\text{ cm}^{-1}$)
 (b) Observed and simulated spectra around 30117 cm^{-1} .

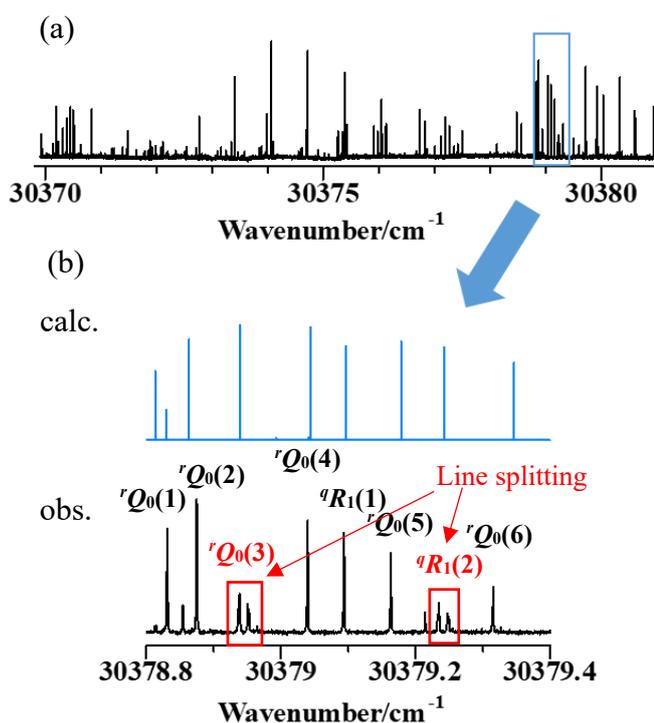


Fig.3. High-resolution spectrum of $14^0_015^4_0$ band
 (a) Observed Spectrum. ($30369.9\sim 30381.0\text{ cm}^{-1}$)
 (b) Observed and simulated spectra around 30379 cm^{-1} .