

クロロナフタレンの超高分解能レーザー分光

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト², 京都大院理³)

○神澤 賢一郎¹, 芦澤 則孝¹, 笠原 俊二², 馬場 正昭³

【序】励起分子では、内部転換(IC)、交換交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)等の状態間相互作用を通して他の電子状態へ移っていくことがある。ナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移は蛍光の量子収率が低く、これは三重項状態との相互作用(ISC)に起因する無輻射遷移によると言われていた。だが近年、超高分解能スペクトルの測定とその磁場効果から、ナフタレン孤立分子の S_1 状態において項間交差が非常に小さいことが分かった。[1,2] この機構を解明するため、重原子効果により項間交差が起こりやすいと考えられるクロロナフタレンについて超高分解能スペクトルの磁場による変化を観測することで、励起状態における相互作用について詳細な情報を得ることが期待される。本研究では、分子線・レーザー交差法を用いて2-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。さらに磁場によるスペクトル線の変化についても観測した。

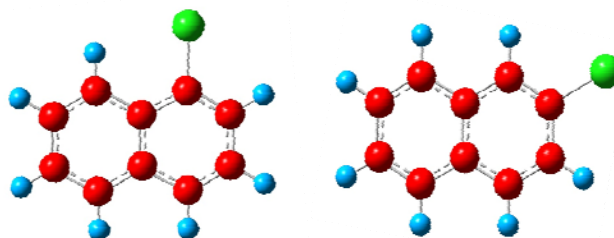


図1: 1-クロロナフタレン(左)及び
2-クロロナフタレン(右)

【実験】光源には単一モード色素レーザー(Coherent 899-29 Ring Laser)と2倍波発生外部共振器(Spectra-Physics WaveTrainSC)を用いて、単一モード紫外レーザー光を得た。試料は、ステンレス容器に入れた固体2-クロロナフタレンを約130℃に加熱してアルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマーとスリットを通すことで、並進方向のそろった分子線を得た。分子線と紫外レーザー光を直交させ、励起分子の発光を光電子増倍管によって検出して、蛍光励起スペクトルを観測した。こうして分子の並進運動に起因するドップラー幅による線幅の広がりを抑えることにより、超高分解能蛍光励起スペクトルが得られる。さらに、分子線とレーザー光の交点に設置された電磁石によって磁場を印加し、スペクトル線の磁場による変化を観測した。スペクトルの絶対波数は、色素レーザーの出力の一部を取り出して同時に測定した、ヨウ素のドップラーフリー吸収スペクトルと安定化エタロンの透過パターンを用いることで、 0.0002 cm^{-1} の精度で決定した。

【結果と考察】2-クロロナフタレンの 0_0^0 バンドについて、高分解能蛍光励起スペクトルを、 31412 cm^{-1} から 31422 cm^{-1} の範囲で観測することができた。図2に観測されたスペクトルの全体像を上段に、一部を拡大したものを下段に示す。このように回転線まで分離して観測することができた。このバンドは b-type 遷移と a-type 遷移が

約 8 : 2 の割合で混合したバンドであることが報告されている。[3] 観測されたスペクトルはバンドオリジンを中心に P 枝と R 枝が観測される特徴をもつ b -type 遷移のパターンを示している。さらに Cl^{35} と Cl^{37} の同位体が自然存在比 3 : 1 で混在するため非常に込み合ったスペクトルとなっていると考えられる。

磁場によるスペクトル線の変化(Zeeman 効果)の観測を試みた。図 3 にその一部をしめす。 $H=0$ のときの線幅は約 30 MHz 程度である。1 T の磁場を印加したとき、一部の回転線で Zeeman 効果による線幅の広がりが見られる。今後、回転線が帰属され、回転量子数依存性等を検証すれば、励起状態の相互作用を知る上でよい手掛かりになると考えられる。現在はスペクトル線の帰属をすすめるとともに、より高感度な測定を行えるように改良を行った装置を用いて、より強度の小さい 1-クロロナフタレンについても超高分解能蛍光励起スペクトルの観測を試みている。

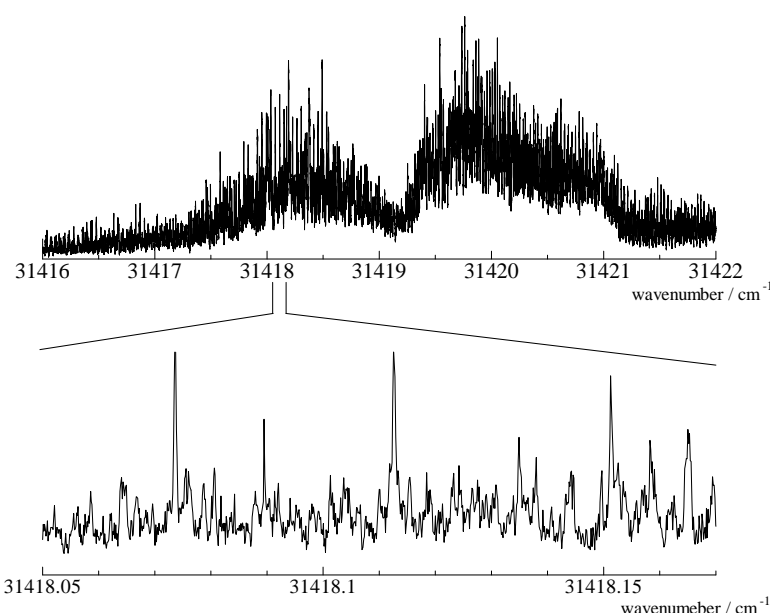


図 2 : 2-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドのスペクトル
(下段はより分解能をあげて観測したスペクトル)

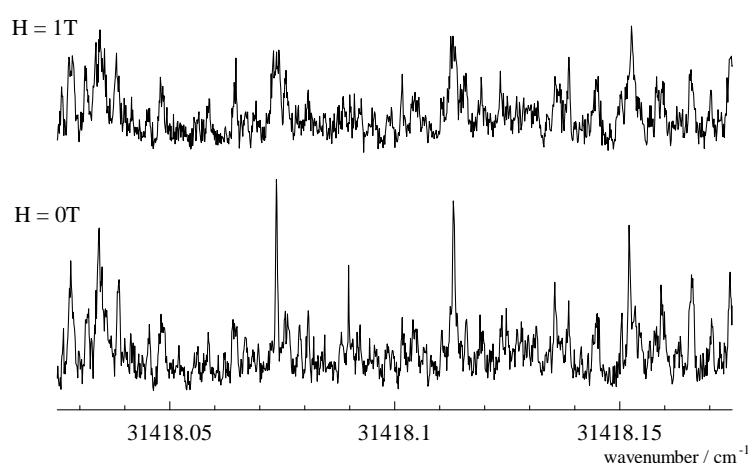


図 3 : 磁場によるスペクトル線の変化

【References】

- [1] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misono, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **122**, 1 (2005)
- [2] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)
- [3] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)