

1P017

1-、および 2-クロロナフタレン分子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³)

○神澤賢一郎¹、笠原俊二²、馬場正昭³

【序】我々は分子の電子励起状態を回転線まで分離して観測することで、分子の励起状態について詳細な知見を得ることを目的に研究を行っている。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)等が起こることが知られている。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に起因する無輻射遷移(ISC)によると考えられていた。しかし、近年、超高分解能スペクトルの測定とその磁場効果を観測した結果、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] 本研究では、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、分子線・レーザー交差法を用いて、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。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、磁場がない場合との比較を行った。

【実験】光源には Nd : YVO₄ 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, 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(出力 30 mW, 線幅 2 MHz)を得た。試料は、ステンレス容器に入れたクロロナフタレンを加熱して、アルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマー(ϕ : 2 mm) とスリット(2 mm) を通すことで、並進方向の揃った分子線を得た。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を抑えることにより、超高分解能蛍光励起スペクトルを得た。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 1 T まで印加して、スペクトルの変化を観測した。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 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドについて、31412 cm⁻¹ から 31422 cm⁻¹ の範囲で回転線まで分離した超高分解能蛍光励起スペクトルを観測することができた。観測されたスペクトルの一部を Fig. 2(上段)に示す。観測されたスペクトル線の線幅は 30 MHz 程度であった。報告されている寿命 31 ns[3] から見積もられる寿命幅は 5 MHz 程度で、残りの 25 MHz について

	S_0 (ref [4])	S_1 (this work)	S_1 (ref)
A/cm^{-1}	0.091127679(3)	0.0908999(38)	0.090664(1)
B	0.019402809(1)	0.0193186(04)	0.019319079(13)
C	0.018999463(1)	0.0189680(16)	0.01896802(2)
Δ_J	$1.668(17) \times 10^{-10}$		
Δ_K	$9.23(27) \times 10^{-9}$		
Δ_{JK}	$1.33(30) \times 10^{-10}$		
δ_J	$3.502(67) \times 10^{-11}$		
δ_K	$6.7(10) \times 10^{-10}$		
origin/ cm ⁻¹		31419.0904	31419.24(1)
Std.dev.		0.00053	
fitted lines		402	
assigned lines		420	822

Fig.1 Molecular constants of 2-chloronaphthalene

は残留ドップラー幅であると考えられる。このバンドについては、*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[4]。

また、1-クロロナフタレンについても、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドの高分解能スペクトルを 31574.7cm^{-1} から 31576.3cm^{-1} の範囲で観測することができた。観測されたスペクトルを Fig. 2(下段)に示す。バンドオリジンは 31575.7cm^{-1} 付近と考えられる。 31576.2cm^{-1} 付近の大きなバンドは、*R* 枝のバンドヘッドと考えられる。回転線を完全に分離して観測することはできなかったが、大まかな回転構造は確認できる。

2-クロロナフタレン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドの *b*-type 遷移について400本程度の回転線について帰属を行い、分子定数を決定した。決定した分子定数を Fig. 1に示す。バンドオリジンの誤差は 0.0002cm^{-1} 程度である。

加えて磁場によるスペクトル線の変化を観測した。約1T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小さいながらも観測された。観測されたZeemanスペクトルの一部を Fig. 3に示す。帰属の結果から、 $K_a = 0$ で広がりが大きいという傾向が見られ、磁気モーメントは面外に垂直(*c*軸方向)であると考えられる。このようなZeeman広がりの大きさと回転量子数依存性はナフタレンと同様であり、項間交差の寄与は小さいと考えられる。

現在、1-クロロナフタレンについて、計算によるスペクトルとの比較を行い、分子定数の決定を目指している。

【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] B. A. Jacobson, J. A. Guest, F. A. Novak, and S. A. Rice, J. Chem. Phys, **87**, 269 (1987)
- [4] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, J. Chem. Phys. **115**, 225 (2001)

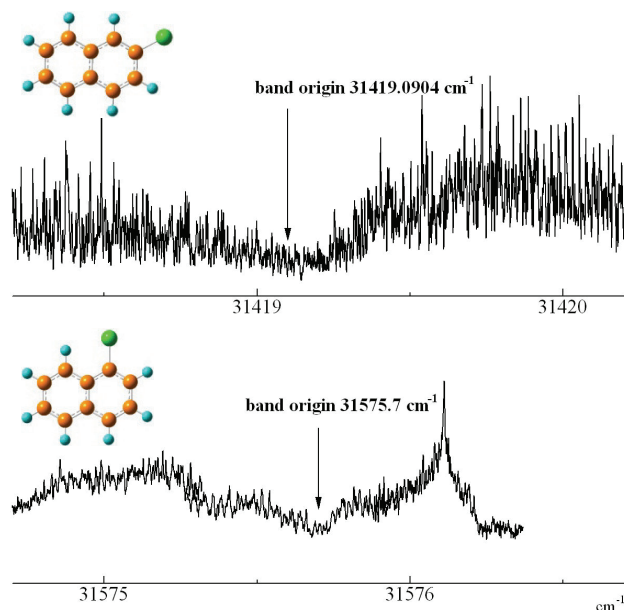


Fig.2 High-resolution excitation spectrum of 2-chloronaphthalene (upper trace) and of 1-chloronaphthalene (lower trace) 0_0^0 band of $S_1 \leftarrow S_0$ transition.

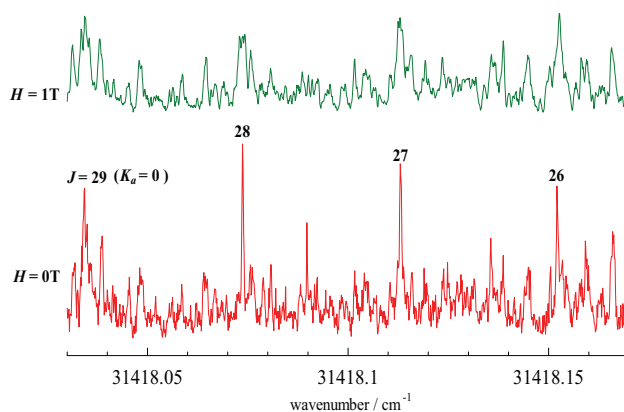


Fig.3. A part of the ultrahigh-resolution excitation spectrum (lower trace) and Zeeman effect (upper trace) of