

3P006

ナフタレンおよびクロロナフタレンの S_1-S_0 遷移の超高分解能レーザー分光

(神戸大分子フォト) 神澤賢一郎、○笠原俊二、多田康平、吉田和人

【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。ナフタレンは基本的な芳香族分子であり、そのダイナミクスや分子構造を正確に理解することは非常に重要である。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)などが起こることが知られているが、ナフタレンについてこれらの励起状態ダイナミクスを解明するため数多くの研究が行われてきた。ナフタレンの S_1 状態での蛍光量子収率は約 0.3 と報告されており、主な無輻射遷移は ISC と考えられていた。[1] しかし、近年回転線の Zeeman 効果の観測から、ISC は非常に小さいことが示された。[2,3] これらの結果を説明するためには、より詳細な研究が必要である。本研究では、ナフタレンおよび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 0-0 バンド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。

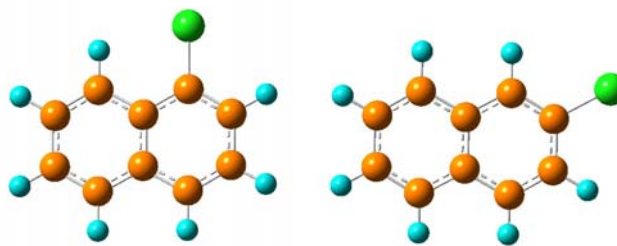


図 1. 1-クロロナフタレン(左)および2-クロロナフタレン(右)

【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試料を加熱して、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(1 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。また、スペクトル強度の微弱なバンドについてはレーザー光と分子線が直交する場所に球面鏡と回転楕円体面鏡を組み合わせた反射集光鏡を設置して検出効率を向上させた。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】 図2 にナフタレン、2-クロロナフタレン、1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルを示す。ナフタレンおよび 2-クロロナフタレンは回転線まで分離して観測することができ、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 [4] から見積もられる寿命幅は 5 MHz 程度で、残りの 25 MHz については残留ドップラー幅であると考えられる。一方、1-クロロナフタレンはについて、回転線を分離して観測することはできなかったが、報告されている寿命 3.4 ns [4] から見積もられる寿命幅は 47 MHz であることと、回転定数が小さいと予測されるため回転線がより密集することから、回転線が完全に分離できないと考えられる。ナフタレンは a-type 遷移で、2-クロロナフタレンは b-type 遷移であった。ただし、2-クロロナフタレンは 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と報告されている。[5] ナフタレンおよび 2-クロロナフタレンについては回転線の帰属を行い、分子定数を決定するとともに、磁場によるスペクトル線の変化も観測した。どちらの分子も一部の回転線で 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。帰属の結果から、 K_a が小さいほど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から、項間交差の寄与は小さいと考えられる。また、1-クロロナフタレンについては、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。

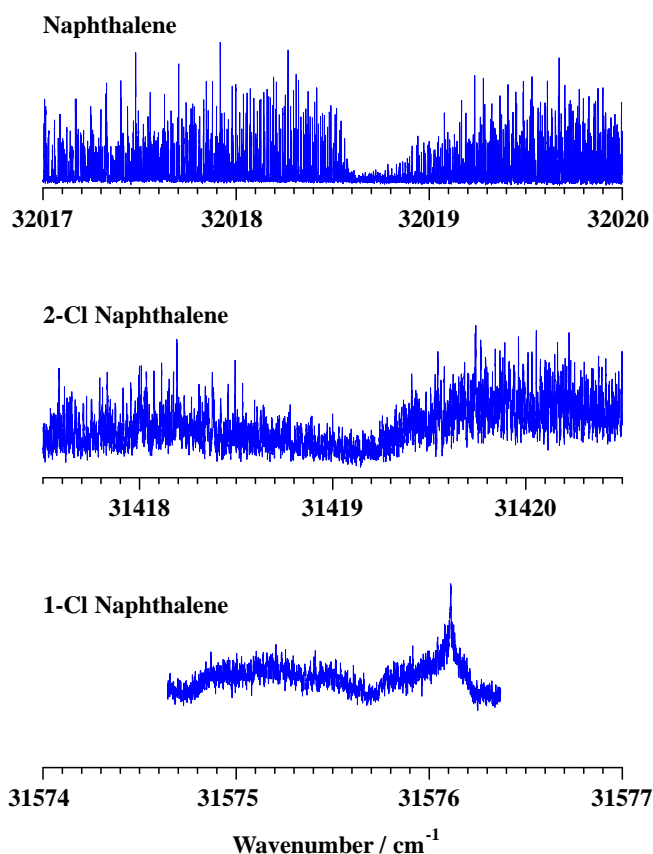


図 2. 観測された超高分解能蛍光励起スペクトル (それぞれ $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドのバンドオリジンを中心に 3 cm^{-1} の範囲について示した。)

【References】

- [1] F. M. Behlen and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **75**, 5672 (1981)
- [2] M. Okubo, J. Wang, M. Baba, M. Misono, S. Kasahara, and H. Katô, *J. Chem. Phys.* **122**,1 (2005)
- [3] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)
- [4] B. A. Jacobson, J. A. Guest, F. A. Novak, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **87**, 269 (1987)
- [5] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)