

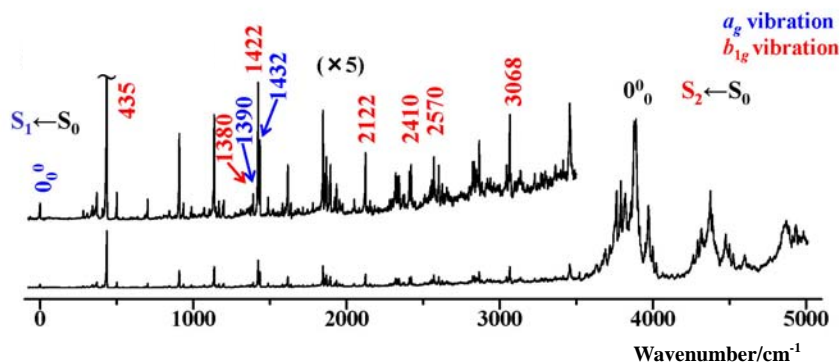
ナフタレンおよびクロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の

超高分解能レーザー分光と磁場効果

(神戸大分子フォト) 笠原俊二、神澤賢一郎、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とした研究を行っている。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] また、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の各振電バンドからの分散蛍光スペクトルの観測から、0-0 バンドから 2122 cm^{-1} 高波数側のバンド ($0_0^0 + 2122 \text{ cm}^{-1}$ バンド) より高エネルギーの振電バンドで同じ電子状態内の他の振動準位へ無輻射遷移 (IVR) していると報告されている[3]。我々は、これまでに $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の幾つかの振電バンドについて回転まで分離したスペクトルを観測・解析し、状態間相互作用に関する情報を得てきた[3-5]。本研究では、ナフタレン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0_0^0 バンドから $0_0^0 + 3068 \text{ cm}^{-1}$ バンドについてエネルギーシフトや磁場によるスペクトルの変化からナフタレン S_1 の状態における相互作用を考察するとともに、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の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルについての観測結果も併せて考察する。

【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、励起分子からの発光を光電子増倍管によって検出して、分子の並進運動に運動に起因するドップラー幅を抑えた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。幾つかのバンドについてはセルを用いて

図 1. ナフタレンの蛍光励起スペクトル(分解能 0.1 cm^{-1})

ドップラーフリー偏光分光法や二光子吸収法による観測も行った。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1 にナフタレンの低分解能スペクトル(分解能 0.1 cm^{-1})を示す。 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドは非常に弱く、 S_2 状態と振電相互作用により強度を借りてきた振電バンドが強く観測されている。図中に0-0バンドからの波数を示したバンドについては超高分解能スペクトルを観測し、高い精度で分子定数を決定した。図2(a) に、0-0バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルと決定した分子定数から計算によって得られたスペクトルを示す。観測したバンドのうち、幾つかのバンドについては回転線のエネルギーシフトを見出した。また、磁場によるスペクトル変化の観測も行った結果、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。

図2(b) に、2-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。2-クロロナフタレンもナフタレンと同様に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。ナフタレンは a -type 遷移で、2-クロロナフタレンは主に b -type 遷移であった。(2-クロロナフタレンは b -type 遷移と a -type 遷移が約 8:2 の割合で混合していると報告されている。[5]) 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。1-クロロナフタレンについては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、およその回転構造を観測することができた。現在、解析を進めており、これらの結果をまとめて報告する。

【References】

- [1] F. M. Behlen and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **75**, 5672 (1981)
- [2] H. Katô, M. Baba, and S. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 456 (2007)
- [3] S. M. Beck, J. B. Hopkins, D. E. Powers, and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 43 (1981)
- [4] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 194304(2009)
- [5] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)

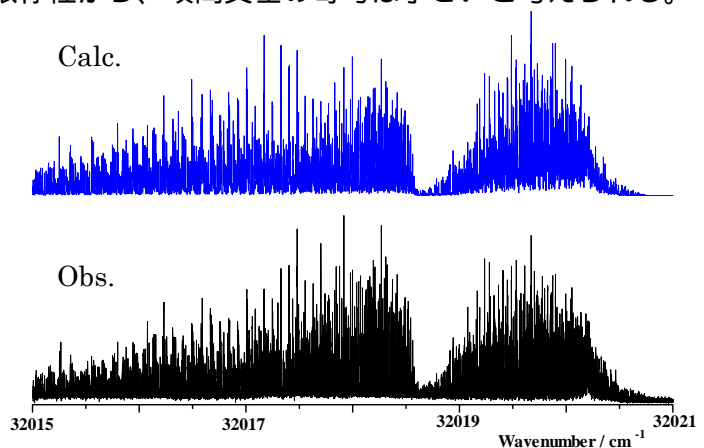


図 2(a). ナフタレン 0-0 バンドの超高分解能スペクトル

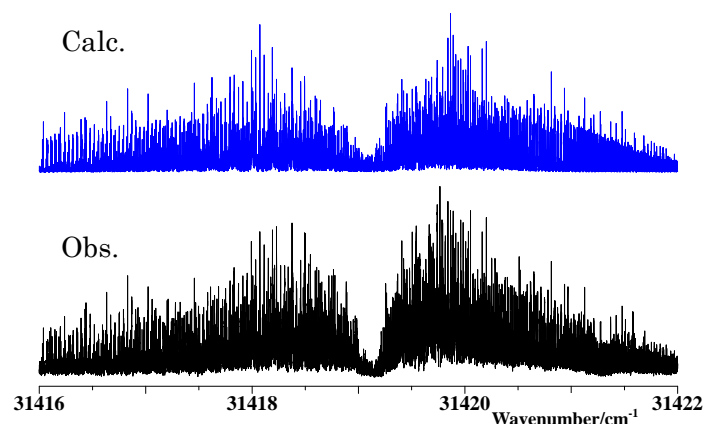


図 2(b). 2-クロロナフタレン 0-0 バンドの超高分解能スペクトル