

1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光(神戸大分子フォト¹、神戸大理²、神戸大院理³)笠原 俊二¹、山本 涼²、多田 康平³、神澤 賢一郎³High-resolution Laser Spectroscopy of 1-Cl Naphthalene $S_1 \leftarrow S_0$ Transition(Kobe Univ.) Shunji Kasahara, Ryo Yamamoto, Kohei Tada, Kenichiro Kanzawa

【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] 最近、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も $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能スペクトルを測定した。2-クロロナフタレンについては高分解能分光での報告例もあり[3]、我々の観測でも回転線まで分離して観測することができ、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結果、2-クロロナフタレンにおける磁場効果はナフタレンと同様であった。本研究では、1-クロロナフタレンについて $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能スペクトルを測定したので、併せて報告する。

【実験】実験配置を図1に示す。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(常温で液体)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)

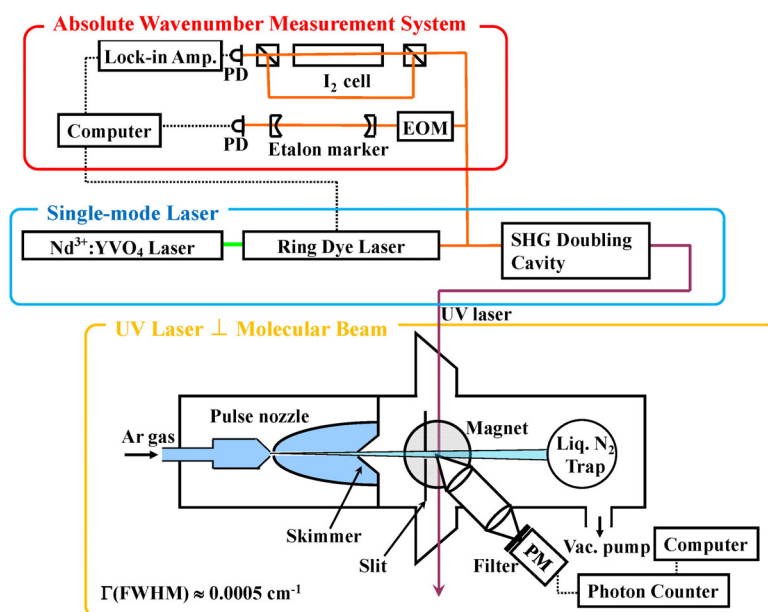


図 1. 単一モードレーザー・分子線交差法：実験配置図

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。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 に観測された1-クロロナフタレン、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドの高分解能スペクトル(分解能 0.0001 cm^{-1})の全体像 [$31570 \sim 31580 \text{ cm}^{-1}$]を示す。観測されたスペクトルにははっきりとした回転構造は見られなかった。報告されている S_1 の蛍光励起寿命: 3.4 ns [4] から見積もられる寿命幅はおよそ 50 MHz 程度になり、これと残留ドップラー幅とで 70-80 MHzのスペクトル線幅になると予測されるため、回転線の分離は困難であると考えられる。一方、2-クロロナフタレンでは S_1 の蛍光励起寿命 31 ns より、寿命幅はおよそ 5 MHz となるため回転線は分離して観測でき、そのスペクトル線幅は 25 MHzであった。(これより、残留ドップラー幅は 20 MHz と見積もった。) 1-クロロナフタレンで観測されたスペクトルには、 31576 cm^{-1} 付近に強いピークが見られ、これは R 枝の集合体(回転線の折り返しによる局所的な重なり合い)と考えられる。また、低波数領域に回転構造に起因すると考えられる構造が見られ、これらは複数の回転線の重なり合いと考えられる。現在、スペクトルのシミュレーションから回転定数の見積もりを試みている。また、一部、磁場を印加した時のスペクトルの観測も行ったが、大きな変化は見られなかった。これらの結果を、ナフタレンや2-クロロナフタレンの回転構造と磁場効果の結果もふまえて報告する。

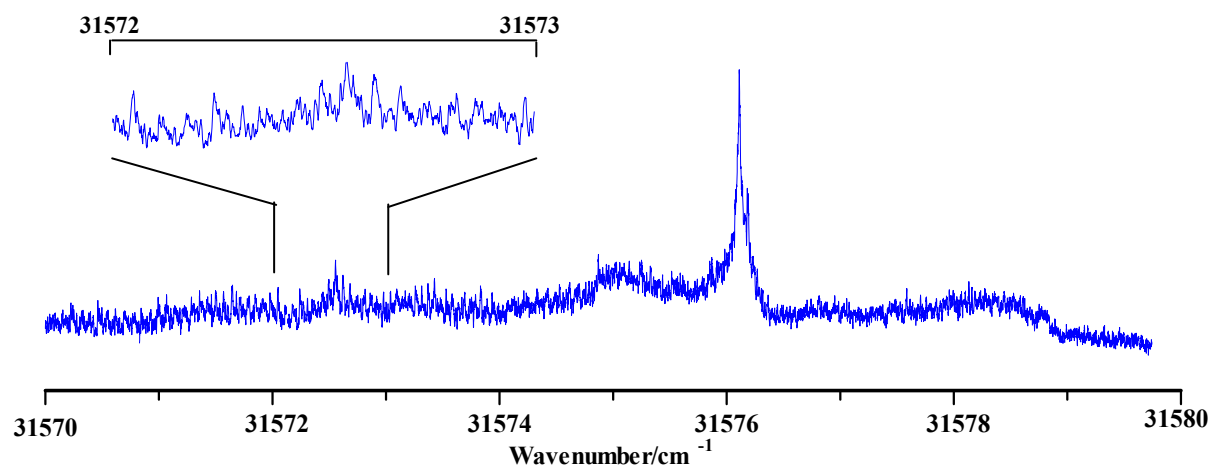


図2. 観測された1-クロロナフタレンの高分解能蛍光励起スペクトルの全体像

【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] D. F. Plusquellic, S. R. Davis, and F. Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)
- [4] B. A. Jacobson, J. A. Guest, F. A. Novak, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **87**, 1, (1987)