

## 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

(神戸大院理<sup>1</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>2</sup>)

○山本 涼<sup>1</sup>, 神澤 賢一郎<sup>1</sup>, 中野 拓海<sup>1</sup>, 笠原 俊二<sup>2</sup>

### High-resolution laser spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of chloronaphthalene (Kobe Univ.)

○Ryo Yamamoto, Kenichiro Kanzawa, Takumi Nakano, and Shunji Kasahara

【序】我々は、励起分子の高分解能レーザー分光を行い、詳細かつ高精度な観測に基づいて、状態間相互作用に関する研究を遂行している。多原子分子の電子励起状態では、項間交差(ISC)、内部転換(IC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)などが状態間相互作用によって起こることが知られている。ナフタレンの場合、蛍光量子収率は0.24であると報告されている[1]。これは、ナフタレンにおいて $S_1$ 状態に励起されたエネルギーの半分以上が蛍光以外の過程によって緩和していることを示しており、主な無輻射遷移は三重項状態との相互作用による項間交差であると考えられてきた。しかしながら、我々のグループでナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のスペクトルとその磁場効果を観測した結果、ナフタレンの孤立分子では項間交差は小さく、磁気モーメントは $S_2$ 状態との $J-L$ カップリングによって生じていると考察されており[2]、主な無輻射遷移が内部転換であるという結論が得られた。そこで、我々は重原子効果によって三重項状態との相互作用が大きくなることを期待して、クロロナフタレンを研究対象とし、高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。2-クロロナフタレンについてはすでに回転線まで分離したスペクトルが得られており[3]、磁場効果の測定の結果、ナフタレンと同様の磁場効果が観測された。本研究では、1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移0-0バンドについて高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。また、その磁場効果についても観測を行った。

【実験】光源としてNd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>レーザー (Coherent Verdi-V10, 532 nm) 励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR699-29, 色素 DCM) 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を得た。加熱して得られた1-クロロナフタレン蒸気をアルゴンガスとともにパルスノズルから高真空チャンバー内に噴出し、スキマーに通すことで並進方向の揃った分子線を得た。こうして得られた分子線とレーザー光を直交させて、並進運動に起因するドップラー幅を小さくして高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。更に、電磁石をレーザー光と分子線との交点に設置し(図1)、磁場を最大1.2 Tまで印加した際のスペクトル線の変化も測定した。同時に、ヨウ素安定化エタロンの透過パターンとヨウ素の

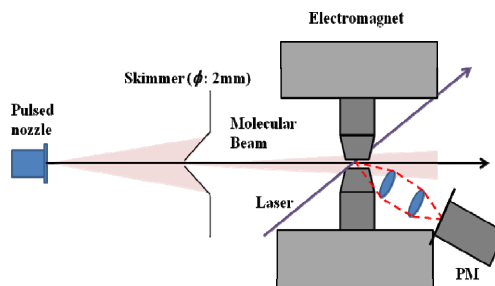


図1 実験配置の概略  
(真空チャンバー内)

ツプラーフリー飽和スペクトルを測定して、絶対波数を  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  の精度で決定した。

【結果と考察】観測された1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移0-0バンドの高分解能蛍光励起スペクトル( $31571 - 31577 \text{ cm}^{-1}$ )を図2に示す。スペクトル中には大まかな回転構造が見られたものの、回転線は完全には分離されなかった。これは、ナフタレンや2-クロロナフタレンに比べ、1-クロロナフタレンの $S_1$ 状態の寿命が短く[4]、見積もられる寿命幅が大きいことによると考えられる。このため、直接の帰属は困難であると考え、理論計算から見積もった分子定数を出発点とし、その定数から計算して得られたスペクトルと実測のスペクトルとを比較し、シミュレーションによる帰属を試み、大まかな分子定数を得た。しかし、完全にスペクトルを再現するのは困難であった。そこで、スペクトルの細部が一致するように帰属を行い、最小二乗法でフィッティングして、よりスペクトルを再現する分子定数を決定した。こうして、 $S_1(v=0)$ および $S_0(v=0)$ 双方の分子定数を得た。また、磁場を1.2 T印加したスペクトルを観測した結果、磁場によるスペクトルの変化はほとんど見られなかった。このことから、項間交差が小さいことが示唆されるものの、寿命が2-クロロナフタレンよりも1桁小さいことが何に起因するのか明らかになっておらず、この点と相互作用との関連を考察したい。

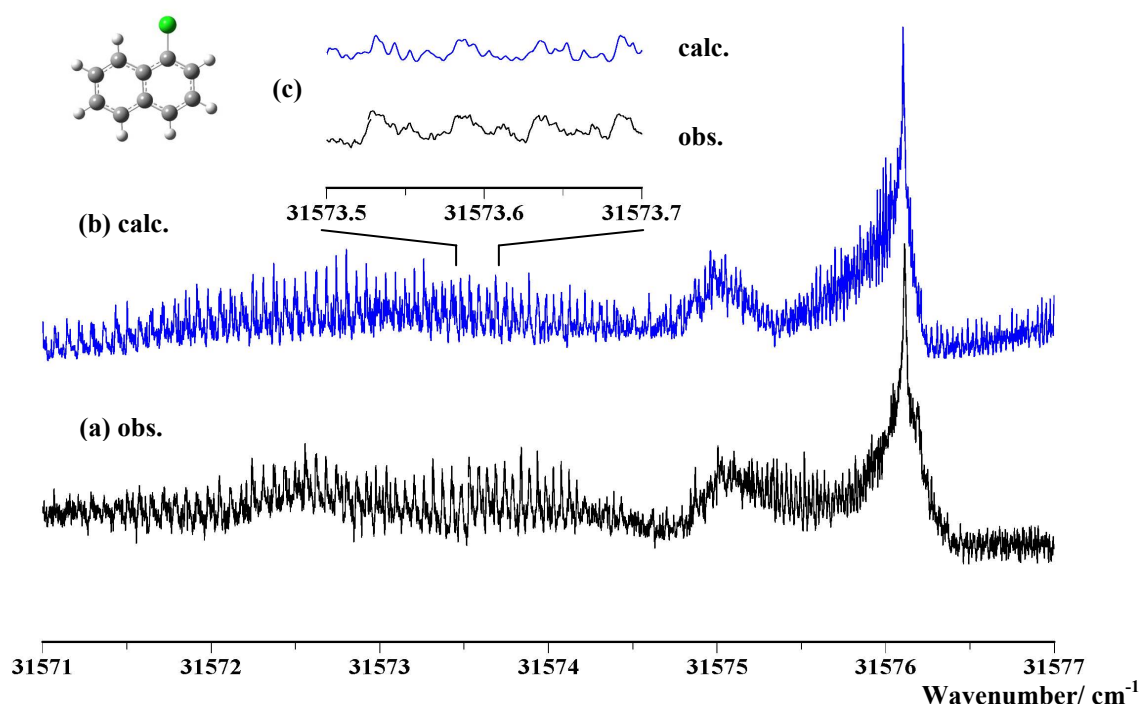


図2 観測によって得られたスペクトル(a)および計算して得られたスペクトル(b)を示す。(b)はa-type : b-type = 1 : 4として計算している。また、(c)に拡大したスペクトル( $31573.5 - 31573.7 \text{ cm}^{-1}$ )を示す。

#### 【参考文献】

- [1] M. Stockburger, H. Gattermann, and W. Klusmann, J. Chem. Phys. **63**, 4529 (1975).
- [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**, 269 (1987).