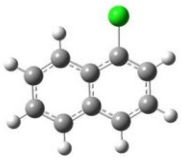
3P001 クロロナフタレンの S_1 - S_0 遷移の高分解能レーザー分光
～振動励起状態の観測～

（神戸大院理[1]，神戸大分子フォト[2]）
○山本 涼[1]，神澤 賢一郎[1]，中野 拓海[1]，笠原 俊二[1,2]

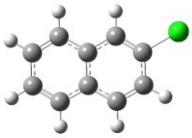
High-resolution laser spectroscopy of chloronaphthalene S_1 - S_0 transition

(Kobe Univ.) ○Ryo Yamamoto, Kenichiro Kanzawa, Takumi Nakano, and Shunji Kasahara

【序】我々は、高分解能レーザー分光法を利用して、励起分子の状態間相互作用について理解することを目的とした研究を遂行している。多原子分子の電子励起状態では、輻射過程のほかに項間交差、内部転換、分子内振動エネルギー再分配などの無輻射過程による緩和が起こりうる。基本的な芳香族分子のひとつであるナフタレンは、励起状態について多くの研究が行われており、蛍光量子収率が低いことが知られている[1]。最近、高分解能スペクトルと磁場効果の測定により、主な無輻射遷移は内部転換であると報告されている[2]。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と期待されるクロロナフタレンを研究の対象とした。2-クロロナフタレンの$S_1 \leftarrow S_0$遷移0 – 0バンドでは回転線が分離したスペクトルが得られている[3]。われわれもこのバンドを高分解能で測定し、磁場変化の観測から項間交差は小さいと考えた。本研究では1-クロロナフタレンの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、状態密度が高くなることで、状態間相互作用が大きくなり、エネルギーシフトなどが観測されることを期待し、2-クロロナフタレンのいくつかの振動励起バンドについて同様の測定を行った。



1-chloronaphthalene



2- chloronaphthalene

【実験】光源にはNd^{3+}: YVO_4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)を用いた。その出力光を第二次高調波発生用外部共振器(Spectra-Physics, Wavetrain SC)に入射し、単一モード紫外レーザー光(エネルギー幅: 2 MHz)を得た。クロロナフタレン蒸気を、Arガスとともにパルスノズルから真空チャンバー内に噴出し、直径2 mmのスキマーに通すことで並進方向の揃った分子線とした。得られた分子線に紫外レーザー光を直交させて蛍光を検出して、高分解能蛍光励起スペクトルを観測した。このようにして、気体分子の並進運動に起因するドップラー幅を抑えることが出来た。分子線とレーザー光の交点には電磁石を設置し、最大1.2 Tの磁場を印加して、磁場効果を観測した。同時に、ヨウ素分子のドップラーフリー吸収スペクトルおよび安定化エタロンの透過パターンを測定し、0.0002 cm^{-1}の精度で絶対波数を較正した。強度の小さなバンドの測定の際は電磁石の代わりに集光鏡を設置し、S/N比を向上させてスペクトルを観測した。

【結果と考察】 1-クロロナフタレンの高分解能蛍光励起スペクトルを測定した結果、回転線は完全に分離してはいなかったが、大まかな回転構造は観測された。図1 (a) に1-クロロナフタレンの$S_1 \leftarrow S_0$遷移0 – 0バンドのスペクトルを示す(31571 – 31577 cm^{-1})。1-クロロナフタレンは、蛍光寿命が短く[4]、寿命幅によって複数の回転線が重なり合ったため、回転線が完全に分離されなかったと考えられる。そこで、シミュレーションとの比較により帰属を行い、分子定数を決定した。決定した定数から計算して得られたスペクトルを図1 (b) に示す。また、磁場効果を観測したところ大きな変化は見られなかった。数多くの回転線が重なり合っているため、各々の回転線の詳細な磁場変化を追うことは困難であった。

2-クロロナフタレンでは0 – 0バンドに加え、0 – 0バンドより476 cm^{-1}高波数側のバンド(0^0_0 + 476 cm^{-1}バンド)および0^0_0 + 1042 cm^{-1}バンドの高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。どちらのバンドも回転線は分離して観測された。図2に0^0_0 + 1042 cm^{-1}バンドのスペクトルを示す(32458.5 - 32462.5 cm^{-1})。このバンドについては、まだ完全ではないものの回転線の帰属に成功し、分子定数を得た。得られた定数を用いて計算したスペクトルを図2の上段に示す。現在も引き続き解析を行っている。

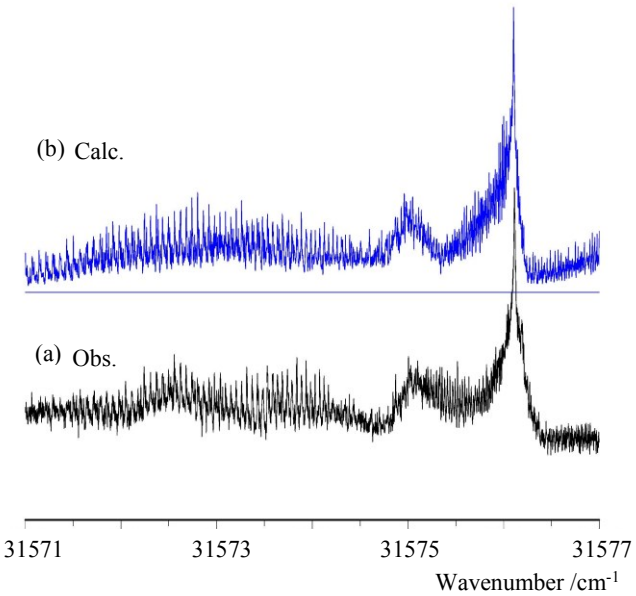


図 1 1-クロロナフタレンの高分解能蛍光励起スペクトル。(a)は観測されたスペクトル、(b)は得られた分子定数を用いて計算したスペクトル。

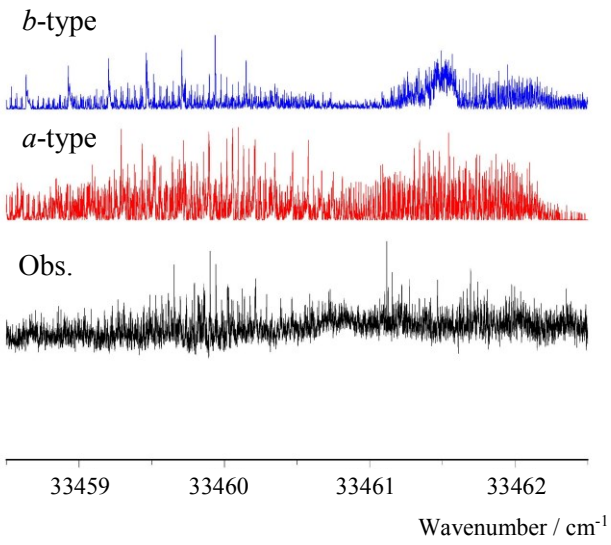


図 2 2-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0^0_0 + 1042 cm^{-1} バンドの高分解能蛍光励起スペクトル。下から、観測されたスペクトル、得られた分子定数を用いて *a*-type 遷移, *b*-type 遷移として計算したスペクトルをそれぞれ示す。

【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).