

1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドの高分解能レーザー分光

(神戸大院理) ○山本涼・神澤賢一郎・中野拓海・笠原俊二

High-resolution laser spectroscopy of the 0-0 band of 1-Cl naphthalene $S_1 \leftarrow S_0$ transition

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

We measured sub-Doppler fluorescence excitation spectrum of the 0-0 band of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of 1-Cl naphthalene and its Zeeman effect by crossing a single-mode UV laser perpendicular to a collimated molecular beam. The intersystem crossing of 1-Cl naphthalene is expected to be larger than naphthalene because of intramolecular heavy-atom effect. Rotational structure of 1-Cl naphthalene was observed, but each rotational line was not completely resolved because its lifetime of the S_1 state is short. Then we estimated the molecular constants of 1-Cl naphthalene from the calculated spectrum. We were not able to find the Zeeman effect even $H = 1.2$ T because a lot of rotational lines were overlapped.

【序】多原子分子の励起状態では、近傍に存在する状態との相互作用により内部転換(IC)、項間交差(ISC)、および分子内振動エネルギー再分配(IVR)などが起こることが知られている。ナフタレンの S_1 状態の蛍光量子収率は 0.24 と低く [1]、その主な無輻射遷移は ISC であると考えられてきた。しかし、近年では回転線まで分離した $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のスペクトルおよび磁場を印加したスペクトルが観測され、その磁場効果の小ささおよび J, K 依存性から、ISC は非常に小さく、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たと考察され、主要な無輻射遷移は IC であると考えられた。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-クロロナフタレンは既に回転線まで分離した $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能蛍光励起スペクトルが得られており [4]、磁場効果の観測が行われた結果、ナフタレンと同様 ISC が小さく磁気モーメントは $J-L$ カップリングによって生じていることが分かった。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。加えて、磁場を 1.2 T 印加したスペクトルも同様に測定し磁場効果を観測した。

【実験】光源に 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, 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に入射し紫外レーザー光(エネルギー幅: 2 MHz)を得た。1-クロロナフタレンを加熱することで気化させ、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 のスキマーを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に紫外レーザー光を直交させることによって気体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スペクトルを観測した。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、磁場によるスペクトル線の変化を観測した。また、これと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ヨウ素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。

【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 ($31571 \sim 31577 \text{ cm}^{-1}$) を図 1(a) に示す。スペクトル中に大まかな回転構造が見られたものの、回転線が完全には分離してはおらず、直接帰属することは困難であった。これは 1-クロロナフタレンの寿命 3.4 ns [5] から見積もられる寿命幅が 47 MHz と大きいためであると考えられる。そこで、観測されたスペクトルをおよそ再現するようなスペクトルが得られるよう S_1 状態の分子定数を少しずつ変えて大まかな分子定数を見積もった。ここで S_0 状態の分子定数は Gaussian03 (MP2/6-31G(d, p)) による計算で得られたものを用いた。次の段階として、見積もられた S_1 状態の定数から計算されて得られたスペクトルと観測されたスペクトルとを比較して仮の帰属を行い、最小二乗法によりフィッティングするといった操作を繰り返すことで、 S_0 状態と S_1 状態の分子定数の決定および帰属を試みている。現段階で得られた分子定数を用いて計算したスペクトルを図 1(b) に示す。この時、*a*-type と *b*-type を 1:2 で混合しているものとした。また、磁場を 1.2 T 印加したスペクトルも測定したが、大きな変化は見られなかった。これは、1-クロロナフタレンの寿命幅が大きく、また回転定数が小さいため、多くの回転線が重なり合って観測されているためと考えられる。帰属が進むと、ナフタレンや 2-クロロナフタレンのような磁場効果の回転量子数依存性がある場合、回転線の広がりが大きくなると思われる回転線を特定できれば、磁場変化を詳細に観測することが期待できる。

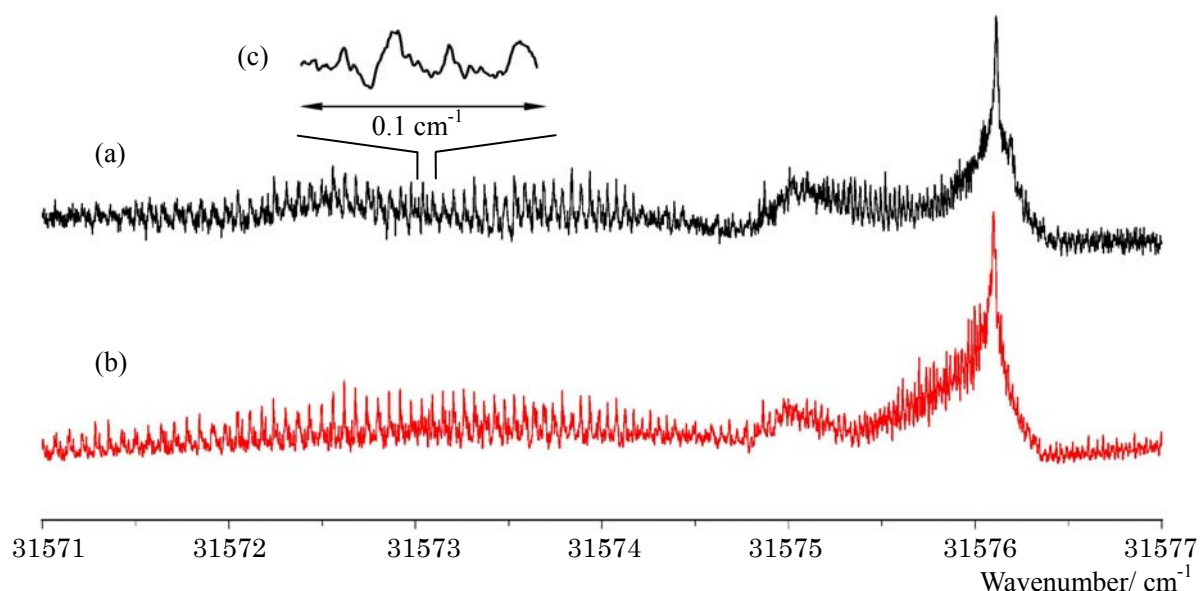


図 1 観測によって得られたスペクトル(a)およびシミュレーションによって得られた分子定数を用いて *a*-type: *b*-type=1:2 として計算して得られたスペクトル(b)を示す。また、(c)に拡大したスペクトル ($31573.0 \sim 31573.1 \text{ cm}^{-1}$) を示す。(c)のスペクトルの各ピークは数本の回転線で構成されている。

【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] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **130**, 194304 (2009)
- [4] David F. Plusquellic, Scott R. Davis, and Farid Jahanmir, *J. Chem. Phys.* **115**, 225 (2001)
- [5] Benjamin A. Jacobson, Joyce A. Guest, Frank A. Novak, and Stuart A. Rice, *J. Chem. Phys.* **87**, 269 (1987)