

単一モード紫外レーザーによるクロロナフタレンの高分解能分光 (神戸大院理^a, 神戸大分子フォト^b) ○山本涼^a・神澤賢一郎^a・中野拓海^a・笠原俊二^{a,b}

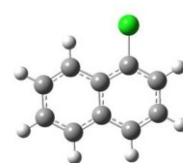
High-resolution spectroscopy of chloronaphthalene by single-mode UV Laser
(Graduate School of Science Kobe Univ., MPRC, Kobe Univ.^b)

Ryo Yamamoto^a, Kenichiro Kanzawa^a, Takumi Nakano^a, Shunji Kasahara^{a,b}

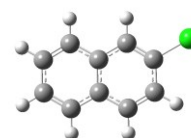
We measured high-resolution fluorescence excitation spectrum of the 0-0 band of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of Chloronaphthalene by crossing a single-mode UV laser beam perpendicular to a collimated molecular beam. For 2-Cl naphthalene, rotationally-resolved spectrum was observed and its Zeeman effect was also observed up to 1.2 T. On the other hand, for 1-Cl naphthalene, the rotational structure was observed, but each rotational line was not completely resolved because of its lifetime broadening. Then we determined the molecular constants of 1-Cl naphthalene from least-square fitting. Now, we are trying to measure the vibronic band of Cl naphthalene.

【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 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 IC であるという報告がなされている。[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-クロロナフタレンでは、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドについて回転線まで分離した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た。[3] その磁場効果の大きさと 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。本研究では、1-クロロナフタレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドについて蛍光励起スペクトルおよびその磁場効果について観測を行うとともに、クロロナフタレンのいくつかの振電バンドについても同様の測定を試みた。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 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 2 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。クロロナフタレンは加熱によって蒸気にして、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とした。こうして得られた分子線に紫外レーザー光を直交させて蛍光を検出す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蛍光励起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。1-クロロナフタレンのように強度の小さなバンドの測定の際は S/N 比の向上のため電磁石の代わりに集光鏡を設置し、効率よく光を検出できるようにした。



1-Cl naphthalene



2-Cl naphthalene

【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 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観測されなかったため、直接の帰属は困難であった。これは 1-クロロナフタレンの寿命が短く、そこから見積もられる寿命幅がナフタレンや 2-クロロナフタレンに比べて大きいためである。[4] そこで S_0 状態の分子定数の初期値を Gaussian03 (MP2/ 6-31G(d, p)) による計算で得て、 S_1 状態の分子定数を少しずつ変えてスペクトルを計算した。そこから、観測されたスペクトルと比較することで帰属を行い、最小二乗法によりフィッティングし、 S_0 状態と S_1 状態の分子定数を決定した。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 は 1:4 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。2-クロロナフタレンの $0^0_0 + 476 \text{ cm}^{-1}$ バンド[4]についても同様の測定を行った。得られたスペクトルを図 2 下段に示す。S/N 比はあまりよくないものの、0-0 バンドと同様に回転線まで分離した高分解能蛍光励起スペクトルが得られた。また、およその分子定数を用いて、それぞれ、*a*-type, *b*-type 遷移として計算して得られたスペクトルを図 2 の中段、上段に示す。解析は現在進行中である。今後は、さらに他のバンドおよび 1-クロロナフタレンの振電バンドの測定を行う予定である。

【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] 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).

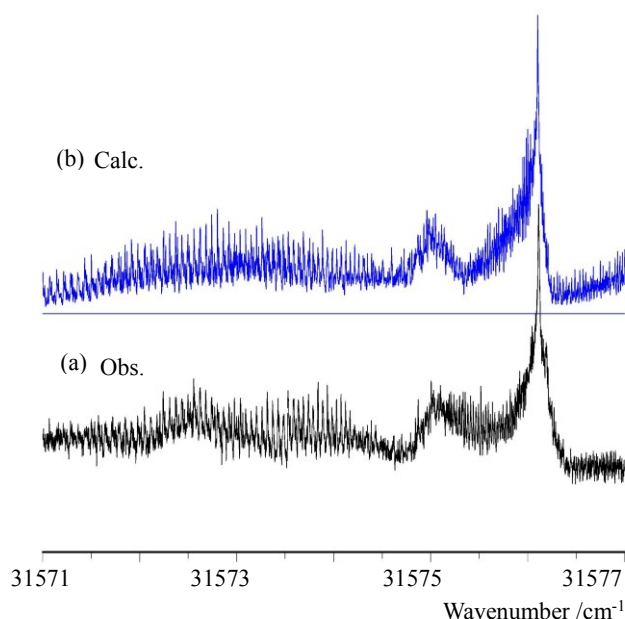


図 1 1-クロロナフタレンの高分解能蛍光励起スペクトル。(a)は観測によって得られたスペクトル、(b)はフィッティングの結果得られた分子定数を用いて計算したスペクトル。

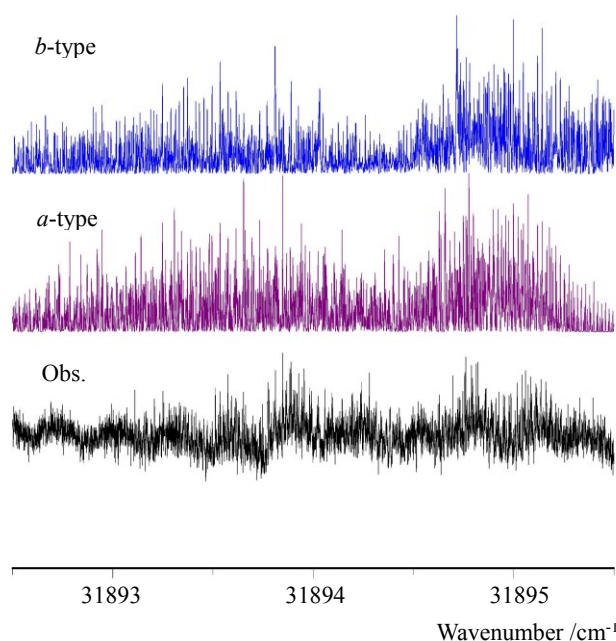


図 2 2-クロロナフタレンの高分解能蛍光励起スペクトル。下から、観測によって得られたスペクトル、およその分子定数を用いて *a*-type 遷移, *b*-type 遷移として計算したスペクトルをそれぞれ示す。