

高分解能レーザー分光によるクロロナフタレン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に関する研究

(神戸大分子フォト) ○笠原 俊二・山本 涼・神澤 賢一郎

High-resolution Laser spectroscopy of Chloronaphthalene $S_1 \leftarrow S_0$ transition

(Kobe Univ.) [Shunji Kasahara](#), Ryo Yamamoto and Kenichiro Kanzawa

High-resolution fluorescence excitation spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transitions have been observed for 1-Cl naphthalene (1-CIN) and 2-Cl naphthalene (2-CIN). Sub-Doppler excitation spectra were measured by crossing a single-mode UV laser beam perpendicularly to a collimated molecular beam. The absolute wavenumber was calibrated with accuracy of 0.0002 cm^{-1} . For 2-CIN, the rotationally resolved spectra were obtained for the 0^0_0 band and $0^0_0+1042 \text{ cm}^{-1}$ band, and their molecular constants were determined with high accuracy. For 1-CIN, the rotational lines were not fully resolved because the fluorescence lifetime is shorter than that of 2-CIN. Then we determined the molecular constants of 1-CIN from the comparison of the observed spectrum with calculated one.

【序】 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 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能スペクトルを測定した。クロロナフタレンには右図に示すように 1-クロロナフタレン(1-CIN)と 2-クロロナフタレン(2-CIN)があり、どちらの異性体についても 0-0 バンドの観測を行った。



1-Cl naphthalene



2-Cl naphthalene

2-CIN については、これまでに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。2-クロロナフタレンにおける磁場効果は、ナフタレンと同様の大きさと回転量子数依存性が見られた。一方、1-CIN については、寿命幅による回転線の広がりのため、完全に分離できないものの回転構造の観測に成功し、シミュレーションにより回転定数を見積もった。本研究では 1-CIN の解析を進め、幾つかの回転線の帰属も入れながら回転定数を決定すると共に、2-CIN について新たに振動励起状態の観測を行ったので、併せて報告する。

【実験】 光源には $\text{Nd}^{3+} : \text{YVO}_4$ 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(1-CIN は常温で液体、2-CIN は常温で固体)はヒーターで蒸気とし、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)とスリット(1 mm)に通すことで、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真空チャンバー内で直交させ、交点での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 1.2 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】

(1) 2-クロロナフタレン(2-CIN)

図 1 に $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドより 1042 cm^{-1} 高波数側に観測された振電バンド ($0_0^0 + 1042 \text{ cm}^{-1}$ バンド) の高分解能スペクトル (分解能 0.0001 cm^{-1}) の全体像 [32457-32463 cm^{-1}] を示す。各回転線の線幅はおよそ 50 MHz であった。 S_1 状態の蛍光励起寿命は振動エネルギーの増加に伴い減少することが報告されており [4]、回転線の線幅の変化が期待されたが、検出効率を上げるためにスリットを広く (2 mm) したために残留ドップラー幅が大きくなり、線幅の変化を観測することは困難であった。約 1600 本の回転線を帰属して分光定数を決定した。また、回転線の一部にエネルギーシフトがあることを見出した。これは近傍の他の振電準位に属する回転準位とのコリオリ相互作用に起因すると考えられる。

(2) 1-クロロナフタレン(1-CIN)

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 [31571-31577 cm^{-1}] を示す。観測されたスペクトルには回転構造は見られたものの、個々の回転線を分離して観測することはできなかった。報告されている S_1 状態の蛍光励起寿命: 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、残留ドップラー幅と合わせて $70\text{-}80 \text{ MHz}$ 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。そこで、量子化学計算による基底状態の回転定数をもとに、スペクトルのシミュレーションを行い、大まかなスペクトルを再現させた後に、個々の回転構造のピークを再現するように一部のスペクトル線を帰属して、シミュレーションを繰り返し行い、おおよそのスペクトルが再現できるように回転定数を決定した。また、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。

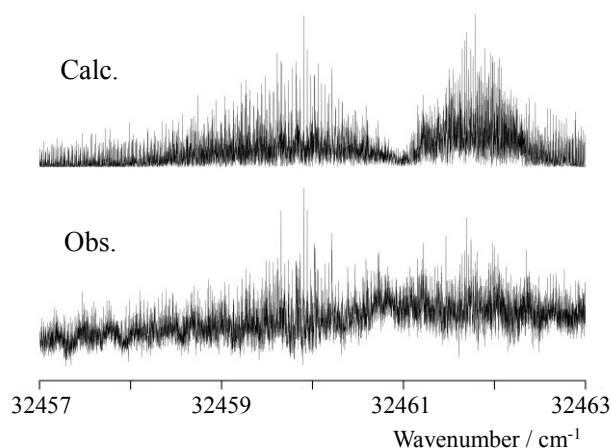


図 1. 2-CIN $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $0_0^0 + 1042 \text{ cm}^{-1}$ バンドの高分解能蛍光励起スペクトル。

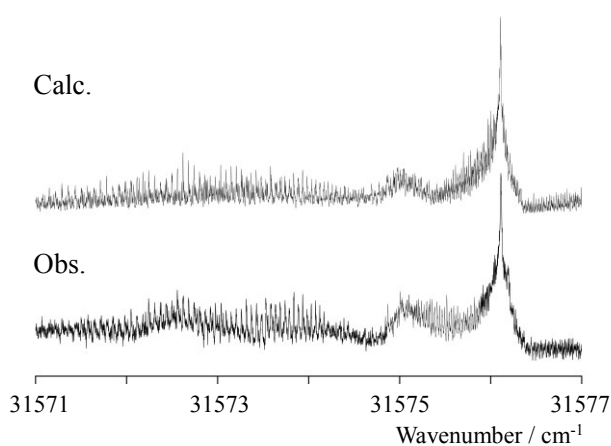


図 2. 1-CIN の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0-0 バンドの高分解能蛍光励起スペクトル。

【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**, 269 (1987).