

高分解能レーザー分光によるフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に関する研究

(神戸大院理^a, 神戸大分子フォト^b) ○黒田真司^a・中野拓海^a・笠原俊二^{a,b}

High-resolution laser spectroscopy of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of fluorene

(Graduate School of Science, Kobe Univ.^a, MPRC, Kobe Univ.^b)

Shinji Kuroda^a, Takumi Nakano^a, Shunji Kasahara^{a,b}

Rotationally-resolved high resolution fluorescence excitation spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition have been observed for fluorene. Sub-Doppler excitation spectra were measured by crossing a single-mode UV laser beam perpendicularly to a collimated molecular beam. For the 0-0 band, more than 1200 rotational lines were assigned, and the molecular constants were determined with high accuracy. The observed spectrum was in good agreement with the calculated spectrum from the determined molecular constants.

【序】単色性の良いレーザー光を光源とした高エネルギー分解能分光実験を行うと、電子励起状態にある分子を回転線まで分離して観測することができる。観測された回転線の規則性からは分子構造についての情報が得られ、また回転線の位置・強度・線幅などの異常からは励起状態における状態間相互作用に関する情報が得られる。多原子分子の電子励起状態では、内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などの状態

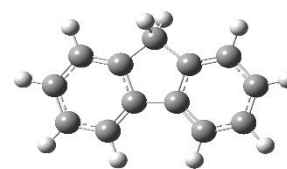


図 1. フルオレンの構造

間相互作用があることが知られており、近年ナフタレンの S_1 状態で高分解能レーザー分光実験の結果から、状態間相互作用に関する議論がなされている[1]。これに対してフルオレン(図1)の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移については、J. T. Yi らによっていくつかの振電バンドで高分解分光の報告がなされているが[2]、状態間相互作用に関する知見は得られていない。そこで、本研究ではフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移について、高分解能スペクトルの観測と磁場によるスペクトルの変化の観測を行った。

【実験】光源には $Nd^{3+}:YVO_4$ レーザー(Coherent Verdi-V10)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(SpectraPhysics WavetrainSC)に入射して、単一モード紫外レーザー光(エネルギー幅 2 MHz、出力 30 mW)を得た。市販のフルオレン結晶(Nakalai 98%)をヒーターで 110°C まで加熱して蒸気とし、アルゴンガスとともに真空中に噴出させ、スキマー($\phi 2$ 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観測した。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 0.94 T まで印加して、スペクトルの磁場による変化も観測した。

【結果と考察】観測されたフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0_0^0 バンドの高分解能蛍光励起スペクトルを図 2 に示す(バンドオリジン: 33775.5 cm^{-1})。回転線の線幅はおよそ 25 MHz であった。フルオレンの $0-0$ バンドの蛍光寿命は 15.6 ns と報告されており[3]、寿命幅は 10 MHz と算出できる。そのため、残りの 15 MHz は主に残留ドップラー幅に起因すると考えられる。図 2(A)のスペクトルのパターンから qP 、 qQ 、 qR 枝を帰属することができ、遷移モーメントの向きが a 軸に平行である a -type 遷移(遷移選択則 $\Delta K=0$ 、 $\Delta J=0$ 、 ± 1)であることが分かった。実測スペクトルの回転温度は 8 K であり、J. T. Yi らが報告しているスペクトルの回転温度 2.8 K に比べて、回転温度が高くなっている。そのため、回転量子数が大きな領域まで回転線を観測でき、より多くの回転線を帰属することができた。解析の結果、1200 本以上の回転線を帰属することに成功し、分子定数を高い精度で決定することができた。決定した分子定数を表 1 に示す。これらの定数は J. T. Yi らが報告している値と良い一致を示している。決定した分子定数から計算したスペクトルも図 2 に示した。また、磁場を 0.94 T 印加した $0-0$ バンドのスペクトルも観測した。ナフタレンなどの多環芳香族分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移については、 S_2 状態との J - L coupling によって微小なゼーマン広がり観測されている。今回のフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の測定では、そのようなゼーマン広がり観測されなかった。

【References】

- [1] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, M. Baba, J.Chem. Phys. **130**, 194304 (2009)
 [2] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006)
 [3] A. R. Auty, A. C. Jones, D. Phillips, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **82**, 1219 (1986)

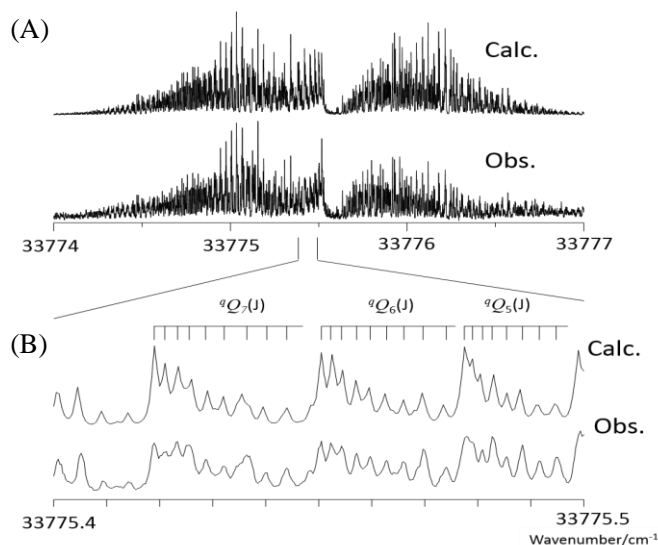


図 2. (A)はフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $0-0$ バンドの高分解能蛍光励起スペクトル(Obs.)と決定した分子定数から計算したスペクトル(Calc. 回転温度 8 K、半値全幅 40 MHz とした)、(B)は qQ 枝の一部の領域を拡大したスペクトルとその帰属

	S_0	S_1
$A(\text{cm}^{-1})$	0.072511(46)	0.070065(46)
B	0.0195696(15)	0.0197923(15)
C	0.0154670(11)	0.0154914(11)
κ	-0.85616	-0.84238
$I_a(10^{-46} \text{ kgm}^2)$	38.605	39.953
I_b	143.042	141.433
I_c	180.984	180.697
$\Delta = I_c - I_a - I_b$	-0.663	-0.689
$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	-	33775.5377(2)
standard deviation(cm^{-1})	-	0.0003
fitted lines	-	1281

表 1. 決定した $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $0-0$ バンドの分子定数