

単一モード紫外レーザーによるフルオレンの高分解能分光

(神戸大院理) ○黒田真司・笠原俊二

High-resolution spectroscopy of fluorene by using single-mode UV laser
(Kobe Univ.)

Shinji Kuroda and Shunji Kasahara

Rotationally-resolved high resolution fluorescence excitation spectra of the $S_1 \leftarrow S_0$ transition in seven vibronic bands 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, 2489 rotational lines were assigned, and the molecular constants were determined with high accuracy. Other six bands were also observed and analyzed. Especially, we found a local perturbation in the $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$ band.

【序】単色性の良いレーザー光を光源として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たスペクトルを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を、位置・強度・線幅などの回転線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、

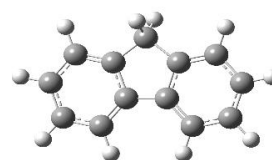


図 1. フルオレンの構造

内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動再分配(IVR)などの状態間相互作用が起こることが知られており、このような相互作用を詳細に理解することが我々の大きな目的である。本研究ではフルオレン(図 1)の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移について研究を行った。フルオレンについては J. T. Yi らによって 0_0^0 バンドを含む 3 つの振電バンドで高分解分光の報告がなされているが[1]、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 $0_0^0 \sim 0_0^0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$ バンドまでの 7 つの振電バンドについて高分解能スペクトルの観測を行った。また、外部磁場を印加したときのスペクトルの変化の観測も行った。

【実験】光源には $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 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(Spectra Physics 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 150°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($\phi 2 \text{ mm}$)とスリット(0.5 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最大 10 A の電流を流し 1.2 T まで外部磁場を印加して、スペクトルの観測を行った。

【結果と考察】図2に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(バンドオリジン: 33775.5 cm^{-1})を示す。回転線の線幅はおよそ 25 MHz (寿命幅: 10 MHz +残留ドップラー幅: 15 MHz)であった。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 $\Delta K=0$ 、 $\Delta J=0, \pm 1$)であることが分かった。解析の結果、2489本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。これらの定数は J. T. Yi らが報告している値[1]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に示しており、計算スペクトルが実測スペクトルをよく再現していることが分かる。 $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$ バンドも 0_0^0 バンドと同様に回転線の帰属を行い、分子定数を決定した。図3には $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$ バンドの qP 枝の一部の領域についての実測スペクトルと計算スペクトルを示した。一部の回転線のスペクトルの位置にずれが生じており、これらを $K_a=0$ 、 $J=20$ を中心としたエネルギーシフトであることを見出した。その他のバンドについては現在、解析を行っている最中である。また、磁場を 1.2 T 印加した高分解能スペクトルの観測も行った。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が見測されているが、今回のフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の測定では、そのような広がりは見測されなかった。

【Reference】

[1] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006)

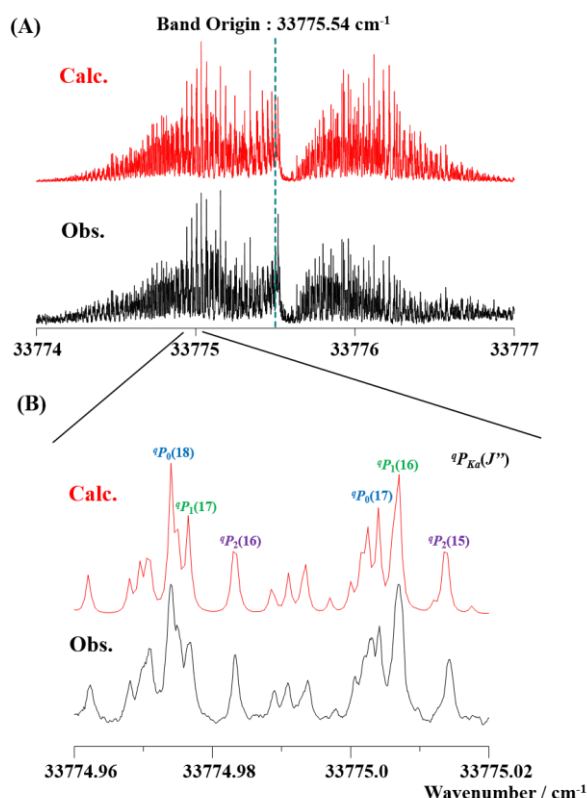


図2. (A)はフルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 0_0^0 バンドの高分解能蛍光励起スペクトル(Obs.)と決定した分子定数から計算したスペクトル(Calc. 回転温度 8 K 、半値全幅 25 MHz とした)、(B)は qP 枝の一部の領域を拡大したスペクトルとその帰属

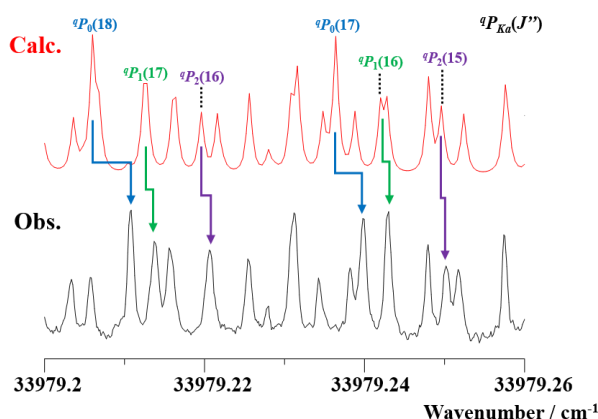


図3. $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移 $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$ バンドの qP 枝における一部の領域の実測スペクトル(Obs.)と計算スペクトル(Calc.)