

2P018

## フルオレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

(神戸大院理<sup>a</sup>, 神戸大分子フォト<sup>b</sup>) ○黒田真司<sup>a</sup>・中野拓海<sup>a</sup>・笠原俊二<sup>a,b</sup>

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

(Kobe Univ.) Shinji Kuroda, Takumi Nakano, Shunji Kasahara

【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)などの状態間

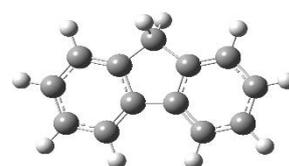


図1. フルオレン

相互作用があることが知られており、近年ナフタレンの  $S_1$  状態における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能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、 $0_0^0$ 、 $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$ 、 $0_0^0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$  バンドの3つのバンドで高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。また、磁場によるスペクトルの変化の観測も同時に行った。

【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(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(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した電磁石によって磁場を1.2 Tまで印加して、スペクトルの磁場による変化も観測した。また、絶対波数を較正するためにヨウ素のドップラーフリー飽和スペクトルと共振器長を安定化したエタロンを同時に測定することによって、絶対波数を  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$  の精度で較正した。

【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(Obs.)に示す(33774-33777  $\text{cm}^{-1}$ )。回転線の線幅はおよそ 25 MHz であった。フルオレンの  $0_0^0$  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  $\Delta K=0$ 、 $\Delta J=0, \pm 1$ )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、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

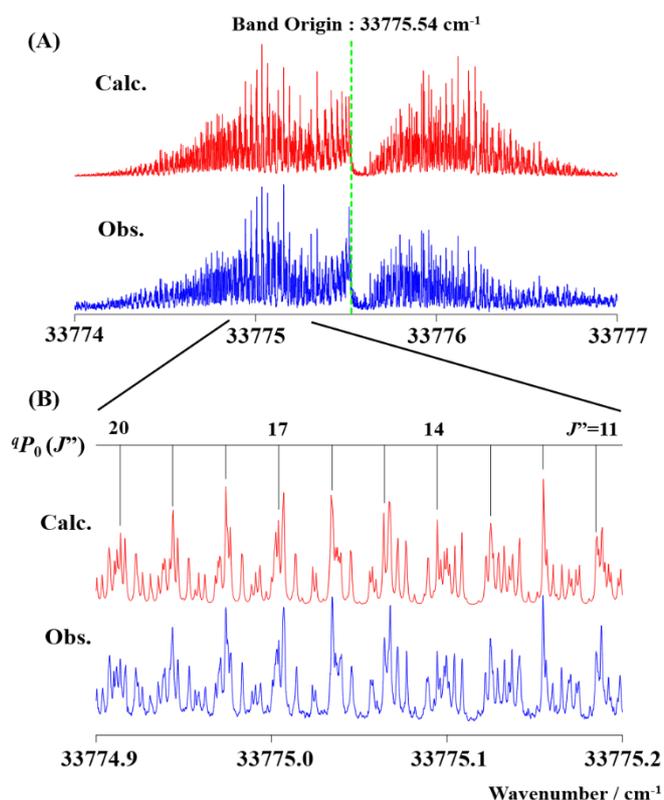


図 2. (A)はフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移  $0_0^0$  バンドの高分解能蛍光励起スペクトル(Obs.)と決定した分子定数から計算したスペクトル(Calc. 回転温度 8 K、半値全幅 25 MHz とした)、(B)は  ${}^qP$  枝の一部の領域を拡大したスペクトルとその帰属

2(Calc.)に示した。計算スペクトルと実測スペクトルを比較すると、計算スペクトルは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が、高い量子数の領域では帰属が困難な箇所が見つかった。 $0_0^0 + 1228 \text{ cm}^{-1}$  バンドについては現在、解析を進めており併せて結果を報告する。また、観測した 3 つのバンド全てにおいて、磁場を 1.2 T 印加した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が見られる。今回のフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の測定では、全てのバンドで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)