

## 分子線を用いたフルオレン $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能レーザー分光

神戸大院理

○黒田真司, 笠原俊二

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

○Shinji Kuroda, Shunji Kasahara

*Kobe University, Japan*

**【Abstract】** Rotationally-resolved high resolution spectra of the  $S_1^1B_2 \leftarrow S_0^1A_1$  transition of several vibronic bands have been observed by using a single-mode UV laser and a collimated supersonic jet for fluorene. From the pattern of the observed spectra, we found that all bands are *a*-type transition, whose transition moment is parallel to the long axis of the molecule. Rotational lines of each bands were assigned, and their molecular constants were determined with high accuracy. In the  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  band, we succeeded to find systematic deviation between the observed and calculated transition energy in some rotational lines, which is attributed to perturbation with another vibronic level in  $S_1$  state. We have measured the high-resolution spectrum under the external magnet field up to 1.2 T. However, the Zeeman effect was not found.

**【序】**我々はレーザーの単色性を活かして、励起状態にある分子について回転状態まで分離した高分解能スペクトルの観測を行っている。多原子分子は光を吸収した後、蛍光を發して緩和するのが通常であるが、それ以外にも内部転換(IC)や項間交差(ISC)、分子内振動エネルギー再分配(IVR)など様々な経路が存在することが知られている。それらの励起状態ダイナミクスを回転線の遷移周波数・強度・線幅などの異常から解明することを試みている。本研究ではフルオレンの  $S_1^1B_2 \leftarrow S_0^1A_1$  遷移について研究を行った。すでに Yi らによって 3 つの振電バンドで高分解能スペクトルの観測がなされており、分子定数などの情報が報告されている[1]。しかし励起状態ダイナミクスに関する情報は得られておらず、また  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドに関しては一部の領域でしか回転線の帰属ができないという報告がなされている。そこで我々はこの  $0_0^0 + 204 \text{ cm}^{-1}$  バンドを含む 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。また一部の領域について外部磁場を印加したときのスペクトルの観測を行った。

**【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  $150^\circ\text{C}$  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、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。磁場効果を観測する際には、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】**本研究ではフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移について 7 つの振電バンド ( $0_0^0$ ,  $0_0^0 + 204$ ,  $0_0^0 + 409$ ,  $0_0^0 + 592$ ,  $0_0^0 + 598$ ,  $0_0^0 + 648$ ,  $0_0^0 + 1228$   $\text{cm}^{-1}$  バンド) で高分解能蛍光励起スペクトルの観測を行った。観測された回転線の線幅はおよそ 25 MHz であった。報告されているフルオレンの蛍光寿命は 15.6 ns [2] であることから、寿命幅は 10 MHz と見積もることができ、残りの 15 MHz は残留ドップラー幅と考えられる。スペクトルの形状から得られた全てのバンドは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  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $\Delta K=0$ ) だということが分かった。それぞれのバンドについて回転線の帰属を行って、分子定数を精度良く決定した。Fig.1(A) に  $0_0^0 + 204$   $\text{cm}^{-1}$  バンドの実測スペクトル(青線)と決定した分子定数から計算したスペクトル(赤線)を示している。また Fig.1(B) には一部の領域を拡大したスペクトルを示している。Fig.1(B) から、比較的  $J$  が大きい領域では回転線のずれが生じていることが分かる。Fig.2 は  $K_a=0$  について横軸に  $J$  を、縦軸に実測と計算のエネルギー差をプロットした図を示しており、 $J=20$  付近で最も強くエネルギーシフトを起していることが明らかになった。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観測されているが、今回のフルオレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の測定では、そのような広がり観測されなかった。

### 【参考文献】

- [1] J. T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **124**, 244302 (2006)  
 [2] A. R. Auty, A. C. Jones, D. Phillips, J. Chem. Soc. **82**, 1219 (1986)

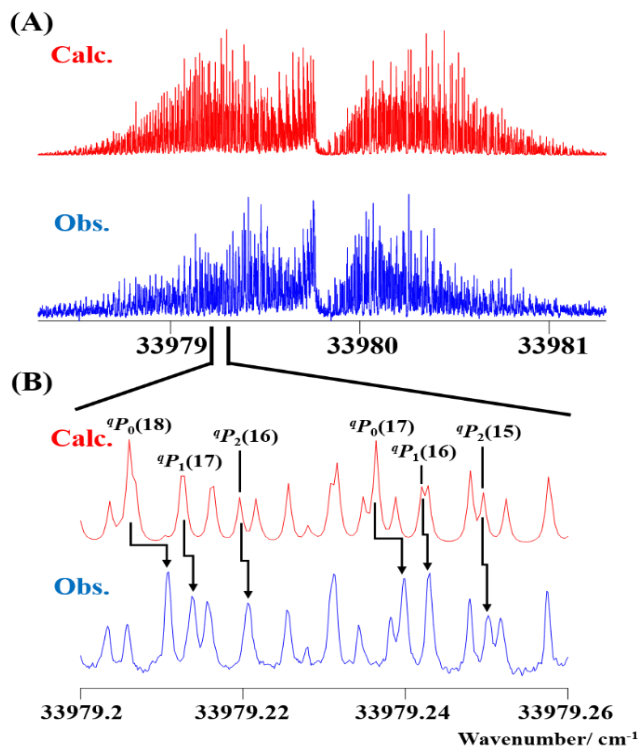


Fig. 1. High-resolution fluorescence excitation spectra of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition of the  $0_0^0 + 204$   $\text{cm}^{-1}$  band. (A) is the whole spectra, (B) is the expanded spectra and the assignment.

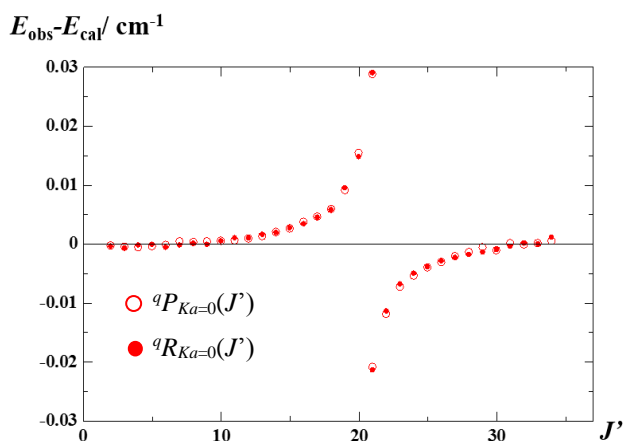


Fig. 2. Energy shifts in the  $0_0^0 + 204$   $\text{cm}^{-1}$  band are plotted against  $J'$ .