

# ピレン分子の $S_0$ および $S_1$ 状態における振動回転準位

(京都大院理<sup>1)</sup>・神戸大分子フォト<sup>2)</sup>・分子研機器センター<sup>3)</sup>)  
○斎藤智久<sup>1)</sup>、馬場正昭<sup>1)</sup>、笠原俊二<sup>2)</sup>、山中孝弥<sup>3)</sup>

## Vibrational and Rotational Levels in the $S_0$ and $S_1$ State of Pyrene

○Motohisa Saito<sup>1)</sup>, Masaaki baba<sup>1)</sup>, Shunji Kasahara<sup>2)</sup>, and Takaya Yamanaka<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2)</sup> Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

<sup>3)</sup> Instrument Center, Institute for Molecular Science, Japan

Fluorescence excitation spectra and dispersed fluorescence spectra of  $S_1$   $^1B_{3u}$  -  $S_0$  transition of pyrene in a supersonic jet have been observed. This transition is weak and the fluorescence lifetime is very long ( $\sim 1.4$   $\mu\text{sec.}$ ). The intensities of strong vibronic bands arise from the vibronic coupling with the  $S_2$   $^1B_{2u}$  state. It has been shown that intramolecular vibrational redistribution (IVR) occurs in the  $E_v \geq 1100$   $\text{cm}^{-1}$  levels of the  $S_1$  state. Rotationally resolved ultrahigh-resolution spectra of pyrene have been observed for the  $0_0^0$  band. The observed rotational transitions are of B-type. It indicates that the  $S_1$  state is  $^1B_{3u}$  state.

【序】 多環芳香族炭化水素(PAH)の励起状態ダイナミクスは興味深く、これまで数多くの分光学的研究がなされている。しかし、実験的な困難から高分解能分光の例は少なく、その振動、回転構造についてはまだまだ多くの疑問が残されている。我々は、その中でも重要なピレン分子に注目し、超音速ジェット中のけい光励起スペクトルおよび分散けい光スペクトル、さらに回転遷移を分離した超高分解能スペクトルを測定した。それらの結果を解析して、 $S_0$  および  $S_1$   $^1B_{2u}$  状態の振動、回転エネルギー準位を決定している段階であるが、ここでは他の PAH 分子の結果と比較しながら  $S_1$   $^1B_{2u}$  状態内での分子内振動再分配(IVR)、 $S_1$   $^1B_{2u}$  状態と  $S_2$   $^1B_{3u}$  状態の間の振電相互作用などの励起状態ダイナミクスについて検討する。

【実験】 昇華精製したピレンを 150°C に加熱し、その蒸気を 2 atm の Ar 気体と混合してパルスノズルから真空チャンバーの中に噴出して超音速ジェットを生成する。約 1cm 下流で UV パルスレーザー光 (Lambda Physics LPD3000, Exalite 376,  $\Delta E = 0.1$   $\text{cm}^{-1}$ ) を交差させ、分子からのけい光を検出しながらレーザー光の波長を掃引してけい光励起スペクトルを測定した。また、特定の振電バンドにレーザー光の波長を固定し、分光器 (Nikon P250) と光子計数器を用いて分散けい光スペクトルを測定した。超高分解能分光には CW YAG レーザー励起の単一モード Ti:Sapphire レーザー (Coherent CR899-29,  $\Delta E = 0.00003$   $\text{cm}^{-1}$ ) の第二高調波を用い、スキマーとパルスノズルの下流 30 cm のところに設置したスリットで並進方向を選別した分子線に垂直に UV レーザー光を交差させる。これによって Doppler 幅を極めて小さくすることができ、観測された各回転遷移の線幅は 0.0003  $\text{cm}^{-1}$  であった。

【結果と考察】 超音速ジェット中のピレンの  $S_1 \ ^1B_{3u} \leftarrow S_0$  遷移のけい光励起スペクトルには 367.5 nm の 0-0 バンドの他に同程度の強度を持つ多くの振電バンドが観測される。この  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移自体は弱い遷移であり、観測された多くの振電バンドはすぐ上にある  $S_2 \ ^1B_{2u}$  状態と振電相互作用して強度を借りてきている。したがってけい光強度は 1.4  $\mu\text{sec.}$  と非常に長い。図 1 は、0-0 バンドといくつかの強い振電バンドにレーザー光の波長を固定したときに観測される分散けい光スペクトルである。 $S_1$  状態での振動エネルギーが 1111  $\text{cm}^{-1}$  の準位を励起したときには幅の広い発光が明確に見られ、この準位で I V R が有効に起こっていることを示している。I V R が起こり始めるのは、ベンゼンでは 3000  $\text{cm}^{-1}$ 、ナフタレンでは 1700  $\text{cm}^{-1}$ 、アントラセンでは 1300  $\text{cm}^{-1}$  であるが、ピレンでは 1100  $\text{cm}^{-1}$  になっていて、分子が大きくなるにつれて小さな振動エネルギーの準位でも I V R が有効に起こるようになる。これは、相互作用する振動準位の密度が分子の大きさとともに増加するためであると考えられる。一般に、励起状態ダイナミクスは状態間相互作用に起因するものであり、これを解明するためには回転遷移を分離した超高分解能スペクトルを測定解析し、回転準位の構造を詳細に知る必要がある。

図 2 は、ピレンの  $S_1 \ ^1B_{3u} \leftarrow S_0$  遷移の 0-0 バンドの超高分解能スペクトルである。寿命が長いので線幅は非常に小さく、ほとんどの回転遷移が分離されて観測されている。主な回転線は B-type の遷移 ( $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ ) であり、励起状態が  $^1B_{3u}$  であることが検証された。現在各回転遷移の帰属を行っているが、この解析ができればピレン分子の励起状態の構造とダイナミクスが詳細に解明できるものと期待される。

図 1. 超音速ジェット中のピレン分子の分散けい光スペクトル

