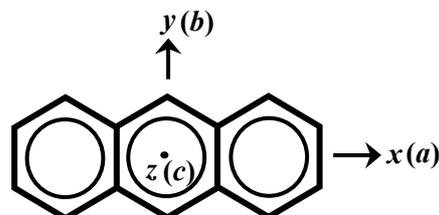


アントラセン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の超高分解能レーザー分光

(京都大院理¹⁾, 神戸大分子フォト²⁾) ○馬場正昭¹⁾, 齊藤智久¹⁾, 篠原圭介¹⁾,
仙波洋介²⁾, 吉田和人²⁾, 笠原俊二²⁾

【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、古くから数多くの分光学的な研究がなされている。中でもアントラセン分子は重要で、Zewail らのピコ秒レーザー分光により、



けい光励起および分散けい光スペクトル、けい光寿命が正確に測定されている[1]。その結果、 S_1 状態での振動エネルギーが 1100 cm^{-1} を超えると分散けい光スペクトルに幅の広い成分が見られるようになり、分子内振動再分配 (IVR) が起こることが示された。また、ゼロ振動準位のけい光寿命はアントラセン- h_{10} で 18 ns 、けい光量子収率は 0.67 。これに対して、アントラセン- d_{10} で 4 ns 、けい光量子収率は 0.13 であり、低振動エネルギー領域では三重項状態への項間交差 (ISC) が重要な無輻射過程であると結論された[2,3]。我々は、このような孤立アントラセン分子の励起状態ダイナミクスを明確にするために、回転を分離した超高分解能けい光励起スペクトルを測定したので、その結果について議論する。

【実験】 Nd:YVO₄ レーザー (Spectra Physics, Millennia Xs, 532 nm , 10 W) 励起の単一モード Ti:Sapphire レーザー (Coherent, CR899-29, $\Delta E = 0.0001 \text{ cm}^{-1}$) の出力を第二高調波発生用の外部共振器 (Spectra Physics, Wavetrain-SC, LBO) に導き、狭帯域 UV レーザー光を得た。アントラセン- h_{10} およびアントラセン- d_{10} をステンレス製の容器内で 150°C に加熱し、その蒸気を He 気体 (0.5 atm) と混合し、パルスノズルから真空中に噴出して超音速ジェットを生成した。2つのスキマーで並進方向を選別した後レーザー光を垂直に交差させ Doppler 幅を極力小さくし、分子からのけい光強度を検出しながらレーザー光の波長を掃引して、超高分解能けい光励起スペクトルを測定した。得られたスペクトルの線幅は最小で 0.0003 cm^{-1} であった。

【結果と考察】 図1に、アントラセン- h_{10} および- d_{10} の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能けい光励起スペクトルを示す。バンドの中央には強いスペクトル線はなく、これは明らかに B-type の遷移である。したがって、遷移モーメントは分子面内短軸 (y) に平行であり、 S_1 状態は ${}^1B_{2u}$ である。これは HOMO \rightarrow LUMO の一電子励起状態で、 $S_1 {}^1B_{2u} \leftarrow S_0$ 遷移は許容の強い吸収である。この吸収帯は 1L_a とよばれていて、ベンゼン、ナフタレンでは S_2 状態になっている。B-type の遷移では、 $Ka''=0$ からの遷移と $Ka''=1$ からの遷移がほぼ同じ遷移波数で重なり、およそ等間隔の強いスペクトル線が特徴的に見られる。アントラセン- h_{10} に比べて、アントラセン- d_{10} 分子の回転定数は小さいので、スペクトル線の間隔も狭くなり、またバンド全体の広がりもほとんど同じ回転温度で小さくなっている。

S_1 状態でのけい光寿命は振動エネルギーとともに短くなるが、同時にけい光量子収率も減少し、分散けい光スペクトルに幅の広い成分が見られる。したがって、高エネルギー準位での主な無輻射過程は I V R に伴う基底状態への内部転換 (I C) であると考えられる。これに対して、低振動エネルギー準位での主な無輻射遷移は三重項状態への I S C だと推察されているが、これを検証するために我々は外部磁場をかけたときのスペクトルの変化を観測した。その結果を図 2 に示す。まだ正確な解析ができていないが、磁場によるスペクトル線の広がり (ゼーマン分裂) はさほど大きくなく、 S_1 状態の各回転準位での三重項状態の寄与は小さいと思われる。

現在、スペクトルの帰属と回転構造の解析を進めているが、このように回転遷移を分離した超高分解能スペクトルを観測することによって励起状態の構造やダイナミクスを詳細に解明できる。アントラセン分子の励起状態ダイナミクスに関しては、これまでのパルスレーザーを用いた研究の結果はもう一度検討し直す必要がある。たとえば、遷移波数にも誤差があるし、振動の帰属にも疑問の余地がある。三重項状態の寄与は考えられているほど大きくない。さらに、重水素置換は一般に無輻射遷移を抑制するが多いが、アントラセンのけい光寿命の値は逆になっている。その原因が解明できたら無輻射遷移の機構自体を検証できる可能性もあり、さらに正確な測定と解析を続けていきたいと考えている。

References

- [1] W. R. Lambert, P. M. Felker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **81**, 2209 (1984).
- [2] S. Okajima, B. E. Forsch, and E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* **87**, 4571 (1983).
- [3] A. Amirav, C. Horwitz, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **88**, 3092 (1988).

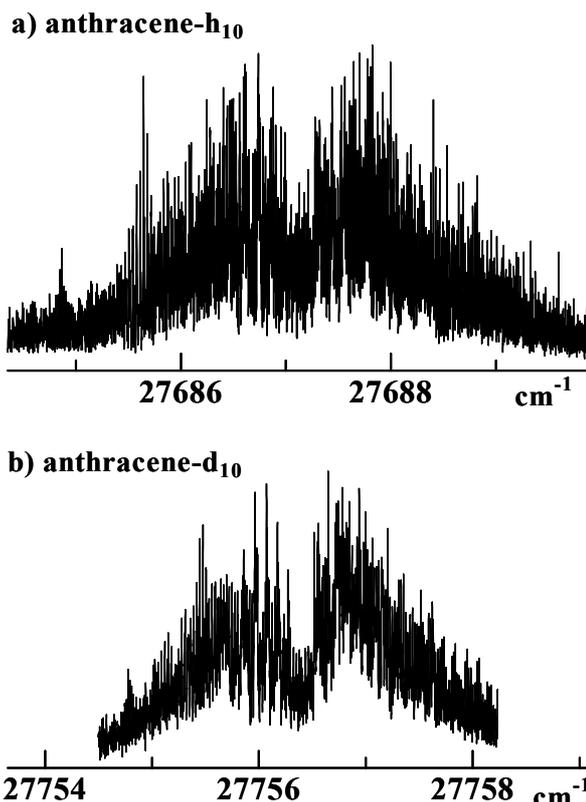


図 1. a) アントラセン-h₁₀ および b) -d₁₀ 分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能けい光励起スペクトル

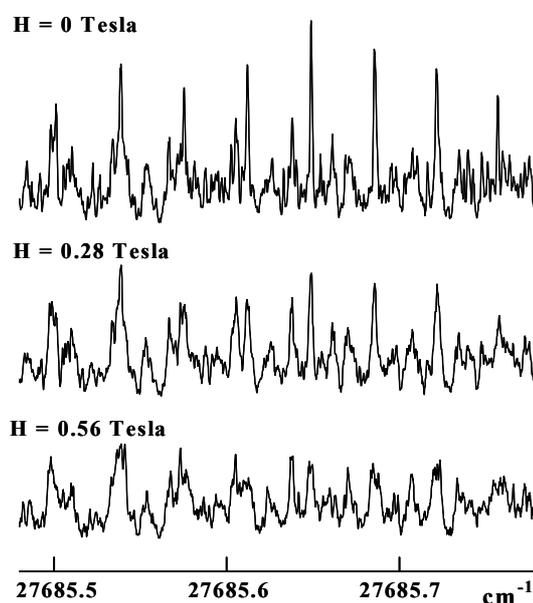


図 2. アントラセン-h₁₀ の超高分解能けい光励起スペクトルと磁場による変化