

1P012

ピレンおよびペリレンの超高分解能レーザー分光

(京都大院・理¹, 分子研機器センター²) ○小若 泰之¹, 菅沼 義勇¹, 芦澤 則孝¹, 山中 孝弥², 馬場 正昭¹

【序】ピレンおよびペリレンは π 系をもつ多環芳香族炭化水素 (PAH) に属している。PAHは電子励起状態を研究する上で基本となる分子であるため、これまで様々な研究がなされてきた。励起分子ダイナミクスとして重要なのは、内部転換 (IC)、項間交差 (ISC)、分子内振動再分配 (IVR) であるが、特にピレン、ペリレンのように分子が大きくなると、無輻射緩和過程が顕著になって、励起分子の挙動は非常に興味深い。しかしながら、ピレン、ペリレンは蛍光寿命の長さのため実験が困難であり、超高分解能スペクトルの測定例は少ない。PAHは分子が大きくなるにつれて、スペクトルの重なりが複雑になり、解析が困難になる。このために、ピレンおよびペリレンの回転構造に関して、多くの疑問が残されている。また、ヒュッケル則を満たしておらず完全な芳香族ではないため、構造を決定することが重要である。この解析により回転構造および緩和過程の解明を目指した。

【実験】ピレンおよびペリレンの 0_0^0 バンドの超高分解能スペクトルを超音速ジェット分光法を用いて測定した。光源には、Nd³⁺:YVO₄ レーザー (Spectra Physics Millennia X)励起の単一モードリング Ti:Sapphireレーザー(Coherent CR899-29)を用いた。エネルギー分解能は 0.0001 cm^{-1} である。試料は約 100°C に加熱して蒸気とし、Arガスと混入して高真空チャンバーの中で噴出し、レーザー光と交差させる。分子からの蛍光はレンズで集光して光電子増倍管で検出し、レーザー光の波長を連続掃引して励起スペクトルを観測した。また、磁場を印加してスペクトルの変化を測定した。

【結果と考察】図1、図2にピレンおよびペリレンの 0_0^0 バンドの超高分解能スペクトルをそれぞれ示す。観測されたスペクトルは、ピレンがB-type、ペリレンがA-typeであった。このスペクトルを解析した結果と、量子化学計算パッケージソフトGaussian03を用いた理論化学計算とを組み合わせることによって、詳細な分子構造、電子状態、および精確な分子定数を得た。得られた分子定数によるスペクトルシミュレーションと帰属の一部を図3に示す。また、慣性欠損が十分小さいことから平面構造をとっていると考えられ、D_{2h}群に属している。ピレン、ペリレンともに基底状態と第一励起状態の回転定数が近いことから分子構造に

大きな変化がないと考えられる。よって、電子励起状態から電子基底状態への内部転換はほぼないと考えられる。また、強磁場中における回転スペクトルに大きな変化がみられなかったことから、 S_1 状態から項間交差はほとんど起きていないと確認された。したがって、ピレンおよびペリレンの S_1 状態からの S_0 状態への無輻射過程が遅いと結論付けた。

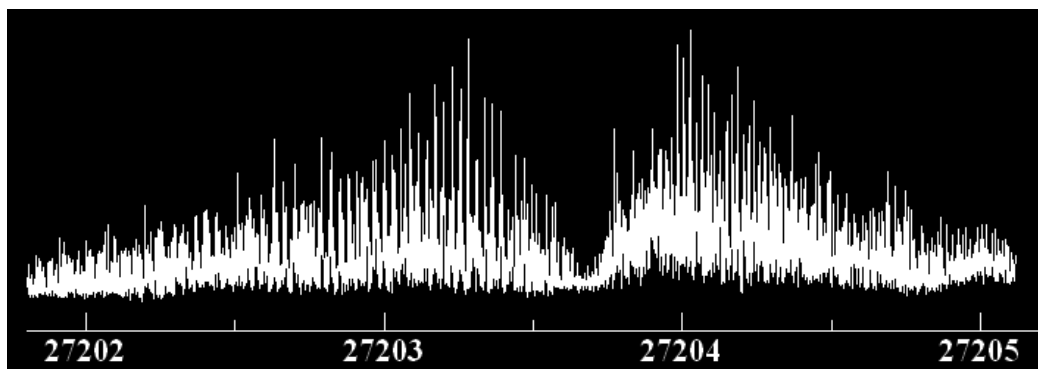


図1 ピレンの超高分解能スペクトル(cm^{-1})

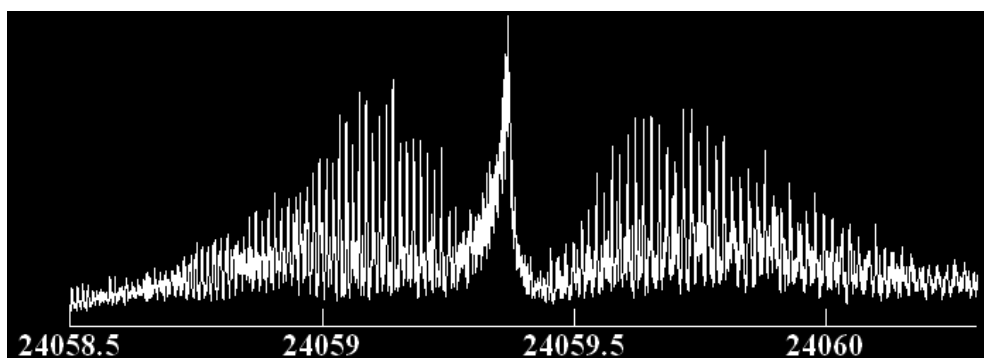


図2 ペリレンの超高分解能スペクトル(cm^{-1})

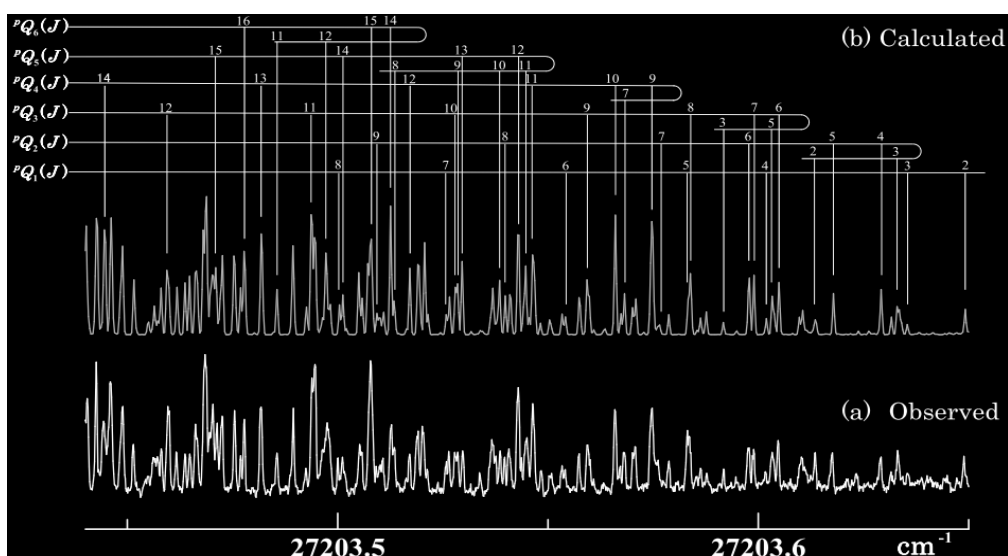


図3 ピレンの帰属