

## 4A13

### ピレン及びペリレンの励起状態ダイナミクスの研究

(京都大院・理<sup>1</sup>,分子研機器センター<sup>2</sup>,九大稲盛セ<sup>3</sup>,産総研<sup>4</sup>,コンプレックス<sup>5</sup>)  
○小若 泰之<sup>1</sup>,芦澤 則孝<sup>1</sup>,馬場 正昭<sup>1</sup>,山中 孝弥<sup>2</sup>,上田 正<sup>2</sup>,石本 孝佳<sup>3</sup>,  
長嶋 雲兵<sup>4</sup>,中山 尚史<sup>5</sup>

【序】ピレン、ペリレンをはじめとする多環芳香族化合物はこれまで凝縮相において、多くの様々な分光学的な研究が行われてきた。一般に分子のサイズが大きくなると、無輻射緩和過程が顕著になっていくが、両分子の凝縮相ではりん光が確認されている一方で、孤立状態での無輻射遷移は非常に遅いという報告があり、励起状態ダイナミクスに関して十分な研究がなされているとはいえない。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といえる。本研究では、両分子の振電スペクトルと超高分解能スペクトルの解析によって、振動構造及び分子構造を決定し、遅い無輻射遷移の原因の解明を目指した。

【実験】ピレンおよびペリレンの0<sub>0</sub><sup>0</sup>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、Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub> 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<sup>-1</sup>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の噴出し、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】ピレンおよびペリレンの0-0遷移の超高分解能電子スペクトルを図1,2に示す。これらのスペクトルを解析することにより、両分子のS<sub>0</sub>,S<sub>1</sub>状態の精確な分子定数(表1)を決定することができた。この分子定数と*ab initio* 計算を組み合わせることによって分子構造を決定した。その結果、ピレン、ペリレンともにS<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>遷移において分子構造が大きく変化していないことがわかった。また、蛍光励起スペクトル、分散蛍光スペクトルを解析することによって、振動構造が類似していることがわかっていく。S<sub>0</sub>,S<sub>1</sub>状態のポテンシャルエネルギー曲面が類似しているため、Fermi's Golden ruleから内部転換が起きていないと考えることができる。また、強磁場を印加した時のZeeman broadening を測定したが、拡がりほとんど見られなかった。このことは、一重項-三重項ミキシングが非常に小さいことを示し

ており、平面分子において $\pi$ - $\pi$ 遷移は禁制であるEl-Sayed則にも矛盾していない。したがって、三重項への項間交差が非常に遅いことが確認できた。よって、ピレン、ペリレンの主な緩和過程は蛍光である。Mangleら<sup>1)</sup>によ

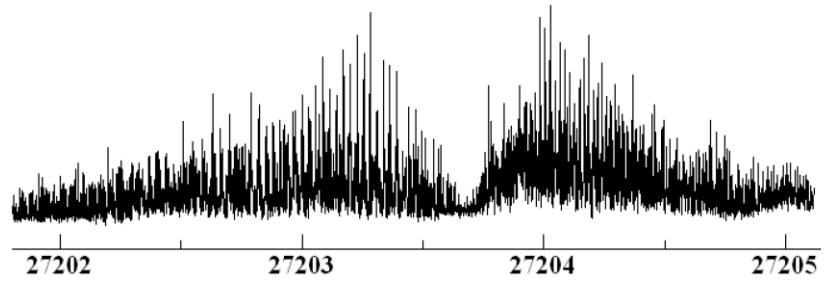


図1 ピレンの超高分解能スペクトル(cm<sup>-1</sup>)

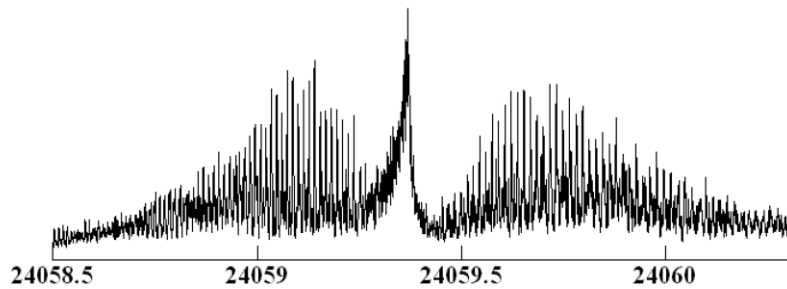


図2 ペリレンの超高分解能スペクトル(cm<sup>-1</sup>)

って観測されたピレンの蛍光寿命から、ある振動エネルギーにおいて、寿命が著しく短くなっていることが確認できる。無

		A	B	C
ピレン	S <sub>0</sub>	0.0339147	0.0186550	0.0120409
	S <sub>1</sub>	0.0336223	0.0184864	0.0119329
ペリレン	S <sub>0</sub>	0.0221133	0.0111077	0.0072744
	S <sub>1</sub>	0.0208470	0.0112038	0.0073044

表1 ピレン、ペリレンの回転定数(cm<sup>-1</sup>)

輻射遷移は特定の振動モードによって促進されるということが報告されており、ピレンではこの無輻射遷移は内部転換であると考えられることができる。高精度の *ab initio* 計算によってこの振動モードの帰属を行い、測定する予定である。また、ペリレンに関しては、Kaziska<sup>2)</sup>らによって測定されたペリレンの蛍光寿命からS<sub>1</sub>状態の振動モードv=16が関わっている準位の蛍光寿命が著しく短いことが確認できたため、この無輻射遷移を促進させる振動モードはv=16であると結論付けた。

1) J.Phys.Chem. 1986, 90 (5), Elisa A.Mangle and Michael R.Topp

2) Chem.Phys.Lett. 1989, 154 (199), J.Kaziska, S.A.Wittmeyer, A.L.Motyka and M.R.Topp