

1A19

PAHs の分子構造および励起状態ダイナミクスの研究

(京都大院・理¹, 分子研機器センター²)

○小若 泰之¹, 山中 孝弥², 上田 正², 馬場 正昭¹

【序】大きな多原子分子の無輻射緩和は興味深く、実験、理論においても様々な孤立分子に対して研究が今まで行われてきた。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。また、特定の振動モードにおいて蛍光寿命が著しく短くなることが分かっているため、そ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_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1,2にピレンおよびペリレンの超高分解能電子スペクトルを示す。スペクトル解析と量子化学計算を組み合わせることで基底状態及び第一励起状態の分子の構造を決定した。電子励起に際して分子に大きな構造変化が起きていないことが確認できた。また、LIFスペクトルおよび分散蛍光スペクトルを測定解析した結果、mirror symmetryが成立しているため、 S_0 及び S_1 の振動構造が類似しており、両状態のポテンシャルエネルギーカーブの傾きに大きな違いがないことが分かった。したがって、Fermi's Golden ruleから内部転換が遅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、拡がりは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 π - π 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、ペリレンの無輻射遷移は非常に遅いことと結論付けた。

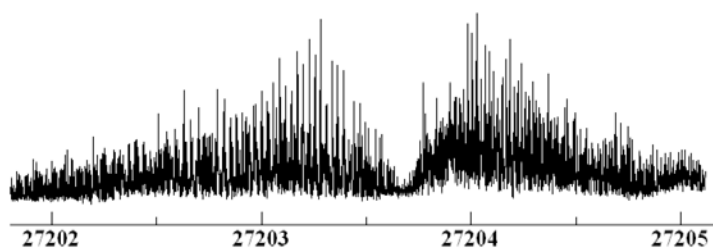


図1 ピレンの超高分解能スペクトル(cm⁻¹)

しかしながら、ペリレンの特定の振動モードにおいて蛍光寿命が著しく短くなること¹⁾が報告されており、またピレンに関しても特定の振動モードで蛍光寿命が短くなる

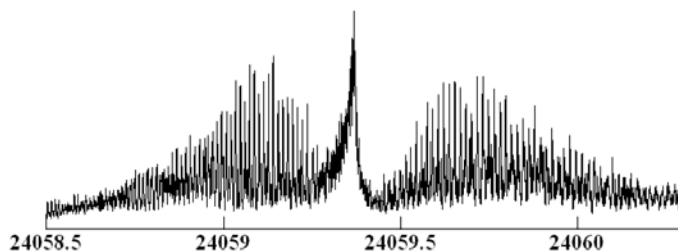


図2 ペリレンの超高分解能スペクトル(cm⁻¹)

ことが確認できた。両分子のこれらの振動モード

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

は共に面内振動でEl-Sayed 則から項間交差は遅いと考えることができ、このエネルギー領域において分子内振動再分配は起きていないことが分かっている。したがって、寿命が短くなる原因は内部転換であると考えられる。ペリレンでは、この振動モードは S₁ 状態の ν₁₆ であり、S₀ 状態の高振動準位との振電相互作用を促進し内部転換が生じる原因であると結論付けた²⁾。

。

1) J.Kaziska, S.A.Wittmeyer, A.L.Motyka and M.R.Topp

Chem.Phys.Lett. 154,199 (1989),

2) Y.Suganuma, Y.Kowaka, N.Ashizawa, N.Nakayama, H.Goto, T.Ishimoto,

U.Nagashima, T.Ueda, T.Yamanaka, N.Nishi and M.Baba

Molecular Physics, in Press

表1 ピレン、ペリレンの回転定数(cm⁻¹)