

2A02

ベンゼンダイマーのエキシマー状態に対する中赤外分光—励起子共鳴が振動状態に及ぼす影響—

(東工大資源研) ○宮崎 充彦、藤井 正明

Mid-IR spectroscopy on the excimer state of benzene dimer —Effect of the exciton resonance on vibrational frequencies—

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology) ○Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】 芳香族二量体の電子励起状態はエキシマーと呼ばれる特異な励起状態を形成することが知られており、大きく長波長シフトしたブロードな発光により特徴づけられている。このエキシマー状態の電子状態に関しては多くの研究が行なわれており、等価な芳香環の間における π 電子の励起の交換によって生じると解釈されている。またその構造に関しては、 π 電子雲間の相互作用を最大化するために芳香環平面が重なった平行型構造であると考えられている。しかし短寿命の電子励起状態に対する構造論的研究は難しく、励起子の共鳴が分子構造や分子振動などエキシマー構成分子の性質にどのような影響を及ぼすかについての実験的な情報が十分に得られているとは言いがたい。

気相芳香族クラスターは溶媒の影響を排除した精密な測定が可能であることから、上記のような分子間相互作用の研究に理想的な系であると考えられる。特にベンゼンダイマーは、最も単純な芳香族から構成され、芳香族間の相互作用を研究するモデル系として長く研究されてきた。中性基底状態のベンゼンダイマーは図 1(a)に示した T 型構造を取ることがわかっている。励起状態については、蛍

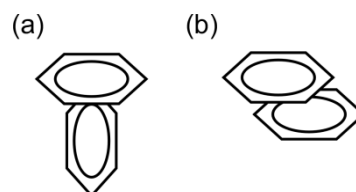


図 1 (a) T 型および、(b) 平行型ベンゼンダイマー

光励起スペクトルや分散蛍光スペクトルの解析からエキシマーを形成することが確かめられており、また励起する振電準位によりエキシマーの生成効率が変化することなどが報告されている[1]。一方、その構造は量子化学計算などから図 1(b)のような平行型構造を取ると予想されているが[2]、実験的に明確な根拠が得られているわけではない。そこで本研究では、超音速ジェット中に生成したベンゼンダイマーに 3–10 μm 領域の赤外分光を適用することで、エキシマー状態の構造と励起子共鳴が振動状態に及ぼす影響を調べることを目的とした。

【実験】 図 2 に励起スキームを示す。−30 °C に冷却したベンゼンをヘリウムガス (3 atm) に希釈し真空槽に噴出することで超音速自由噴流中にベンゼンダイマーを生成した。ベンゼンダイマーの 0_0^0 遷移、またはステム側のベンゼン環の 6_0^1 遷移により LE 状態に励起した後 ($\nu_{\text{exc}} = 262.6$ or 259.4 nm)、励起光から約 30 ns 後にイオン化し ($\nu_{\text{ion}} = 275$ nm)、四重極質量選別器を用いて質量選別、検出しておく。そこに、光励起後 15 ns を置いて波長可変赤外光を入射する。赤外光が振動遷移に共鳴するとイオン化効率の変化

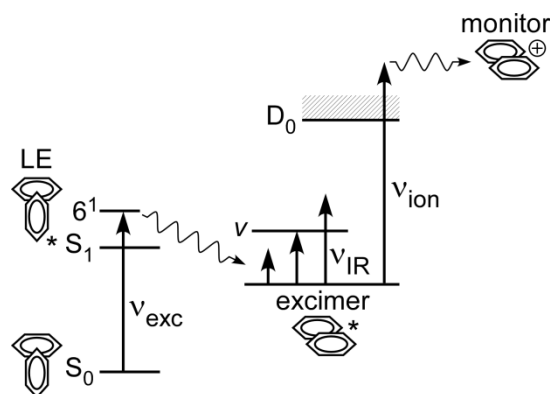


図 2 励起スキーム

(通常減少)が生じるため、ダイマーイオン量の変化を検出することで、エキシマー状態の振動

スペクトルを測定出来る。波長可変中赤外光は ZnGeP₂ 結晶中での 2 μm 光と波長可変 3 μm 光との間の差周波発生によって発生させた[3]。

【結果と考察】 図 3(c)にベンゼンダイマーの0⁰バンドを励起した際の骨格振動領域の赤外スペクトルを示す。また、図 3(a)、(b)には比較のためベンゼン単量体の電子基底状態、および電子励起状態の赤外スペクトルを示した。ベンゼンの赤外スペクトルは基底状態、励起状態ともすでによく研究されており、図 3(a)に示したように帰属されている。励起状態については基底状態と同色で同じ振動バンドを示してある。ベンゼン是对称性が高いため、この領域ではモード 18 (C-H 面内変角) と 19 (C=C 伸縮) 以外は赤外禁制であり、他の吸収バンドは C-H 面外変角振動の結合音に帰属される。エキシマー状態の赤外スペクトルを見ると、ブロードニングを起こしてはいるが吸収バンドの数は単量体よりも少なく、非常に単純化していることがわかる。ベンゼンではクラスター形成による対称性の低下に誘起された吸収バンドの増加がしばしば観測されるが、エキシマー状態の赤外スペクトルはそれらとは逆の挙動であり、エキシマー状態が高い対称性を維持していることを示唆している。これは二つの芳香環が完全に重なった D_{6h} 対称の平行型構造を支持するものであり、最近の量子化学計算からの予測[2]とも一致している。

帰属に関しては、989 cm⁻¹ および 1439 cm⁻¹ に観測される比較的シャープな吸収は、その吸収位置および強度から赤外許容であるモード 18 と 19 に帰属できると考えられる。特徴的なことは、エキシマー状態のバンド位置は単量体の基底状態と励起状態のバンド位置のほぼ中間に観測されていることである。一方、ブロードなバンドは対応する吸収を単量体に見出すことが一見難しいが、上記のように両電子状態における吸収位置の平均を考えると、図 3 で同色の線をつないだようによい対応関係を見出すことができる。すなわち、エキシマー形成に伴う励起子の共有により、振動ポテンシャルについても両電子状態の中間的な性質を帯びるようになるといえる。これは、通常の共鳴モデルによる取り扱いでは省略される、エキシマー構成ユニットの構造にどのような変化が生じるかを示した初めての例であり、その取扱いの基礎となると考えられる。

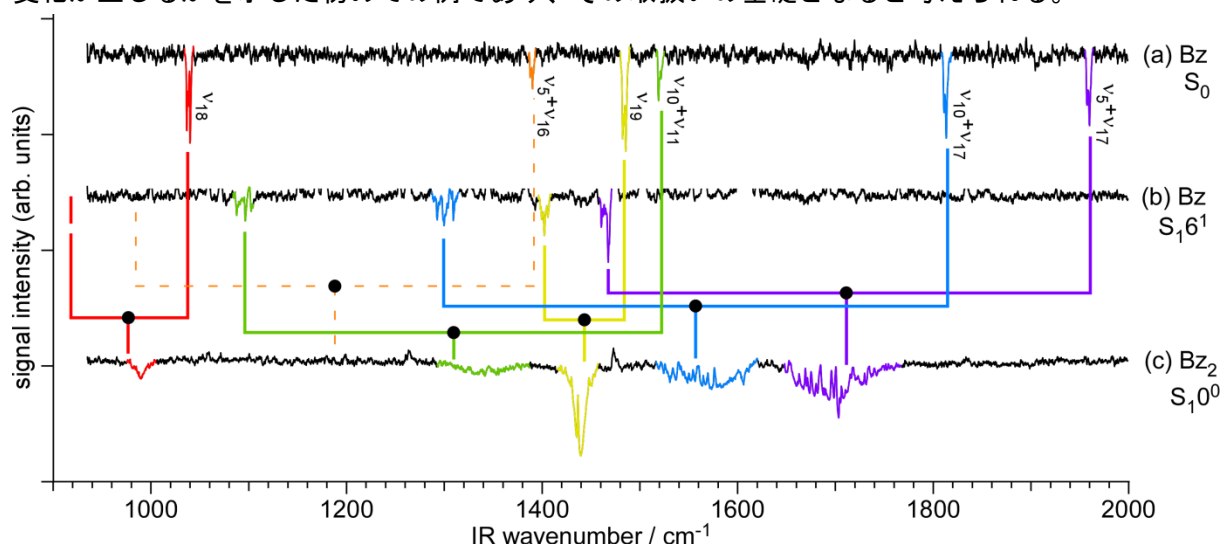


図 3 ベンゼンの(a)電子基底状態と、(b)電子励起状態 (6¹ バンド励起) の赤外スペクトル、および(c)ベンゼンダイマーのエキシマー状態 (0⁰ バンド励起) の赤外スペクトル。

[1] T. Hirata, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1014 (1999).

[2] T. Rocha-Rinza, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 268 (2006).

[3] J. Saikawa, *et al.*, *Opt. Lett.* **33**, 1699 (2008).