

回転輪郭シミュレーションによるピレン - ベンゼン1 : 1錯体の構造

(日大院工) ○吉田 功児、奥山 克彦、沼田 靖、鈴鹿 敢

【序論】我々は数年前からピレン - ベンゼン 1 : 1 錯体の研究を行って来た。現在まで得られた結果をまとめると、励起状態ダイナミクスに関して、 S_1 状態では、振動過剰エネルギーに依存し、エキサイプレックス現象が見られた(再確認中)。 S_2 状態ではエキサイプレックス現象は見られず、錯体解離が起こり、回転励起された S_1 $0+1113\text{ cm}^{-1}$ 振電準位から蛍光を発することが明らかにされた。錯体は、 S_1 領域では単体から 174 cm^{-1} 、 S_2 領域でも 410 cm^{-1} 低エネルギー側に観測されている。このように興味深い結果を報告してきた。しかし、錯体構造に関しては全くわかっていない。

昨年の本討論会では以下の三つ観測事実をもとにひとつの推定構造を提案した。まず、一つに錯体ピークが低エネルギー側にシフトすることから、ピレンは電子受容的な役割を考えると考え、ベンゼン π 電子にピレン水素が水素結合している。二つ目に、錯体で振電相互作用がより顕著に見えることから、ピレンの分極が大きくなる位置と考え、ベンゼンはピレンの分子長軸方向に錯合している。最後に錯体解離により回転励起が起こることから、錯体解離ベクトルがピレン重心を通過していない構造と考えた。さらに、これらの実験事実から推定される構造は、MM2 による錯体構造最適化の結果と一致した(図 1)。この結果をふまえ、今回はエタロンレベルでの様々な回転温度による回転輪郭スペクトルを測定し、シミュレーションすることで錯体構造を求め、推定構造と比較検討した。

【実験】実験はピレンをサンプル室内で $160\text{ }^\circ\text{C}$ 前後まで加熱し、ベンゼンは温度コントローラーを用いて $-15\text{ }^\circ\text{C}$ に保ち、蒸気をサンプル室に流し込み、He キャリヤーガス (5 atm) に混入させた。この条件で超音速分子流中にピレン - ベンゼン van der Waals 1:1 錯体が最も効率よく生成される。XeCl エキシマー励起の色素レーザーのキャビティにエタロンを装着し、高分解能が 0.04 cm^{-1} の回転輪郭スペクトルを測定した。He の圧力を変えて様々な回転温度条件での回転輪郭スペクトルを測定し、シミュレーションすることで構造を求めた。

【結果と考察】ジェット冷却されたピレン単体の $S_0 \rightarrow S_1$ 蛍光励起スペクトルは許容遷移である a_g ピークと振電相互作用による b_{3g} ピークで構成させている。図 2 はベンゼンを混入された同領域のスペクトルである。*印をつけたのがピレン - ベンゼン 1 : 1 錯体によるピークで b_{3g} ピークのみに付随し、 174 cm^{-1} ほど低エネルギー側に現れている。図 2 の下は $0+1113\text{ cm}^{-1}$ ピーク付近を拡大して示している。この程度の分解能測定でも、単体と比べ錯体のピーク幅が細いことがわかる。錯体になることで回転定数が小さくなっているため、多原子分子の錯体では一般的な現象である。高分解能回転輪郭スペクトルは a_g ($0+513\text{ cm}^{-1}$)、 b_{3g} ($0+1113\text{ cm}^{-1}$) 錯体ピーク b_{3g} ($0+1113\text{ cm}^{-1}$)

(図 3) の三ヶ所で行った。ここでは表さないが a_g 単体のピークでは P、R ブランチは現れ、Q ブランチが現れていなかった。これは、典型的な垂直型を示している。それに対し、振電相互作用による b_{3g} 単体ピークでは、P、Q、R ブランチが明瞭に現れ、平行型であった。錯体はベンゼンが付く位置によってこま軸が変わる可能性がある。しかし、図 3 で示すように明瞭に Q ブランチが現れているので、ベンゼンは図 1 に示したようにピレン長軸延長上に錯合し、こま軸の変化はないと考えられる。回転輪郭スペクトルの測定は、ヘリウム圧を 1 から 5 気圧まで変化させ、様々な回転温度条件で行っている。

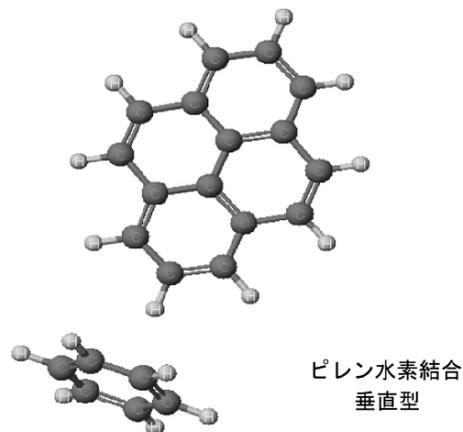


図 1 MM2 計算による最適化構造

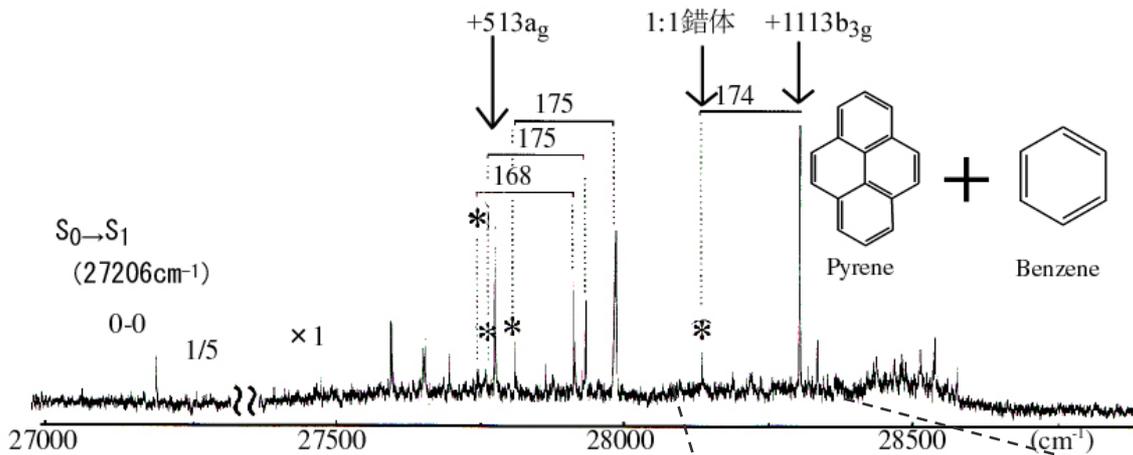


図2 ピレン-ベンゼン 1:1 錯体の $S_0 \rightarrow S_1$ 蛍光励起スペクトル

これはジェット中である程度まで高い回転準位に錯体を分布させた方が、High-Jによる回転振電遷移が含まれることになり、遷移間隔が広がり、シミュレーションに好都合になると考えたからである。図3はヘリウム1気圧条件であり、シミュレーション後の結果で6 Kと求められた。次に、錯体のスペクトルのシミュレーションを行った。初期条件として図1のMM2計算による最適化構造を用いた。重心間距離6.2 Å、Dihedral角は79°である。回転定数に換算すると $A=0.02969 \text{ cm}^{-1}$, $B=0.05296 \text{ cm}^{-1}$, $C=0.004494 \text{ cm}^{-1}$ である。図4の実線はその時のシミュレーションスペクトルである。MM2の計算結果を代入しただけでもなかなかよい一致を見せている。実験値でのQブランチからの距離は、Pブランチはほぼ -0.20 cm^{-1} 、Rブランチは $+0.26 \text{ cm}^{-1}$ にあった。シミュレーションと実験値はほとんど同じになった。事実、重心間距離を0.1 Åずらすとスペクトルの様相がかなり変わり、これらの値は概ねに良い値を示していると考えられる。本討論会では、精査を繰り返し、許容範囲の見積りまで報告したいと考えている。

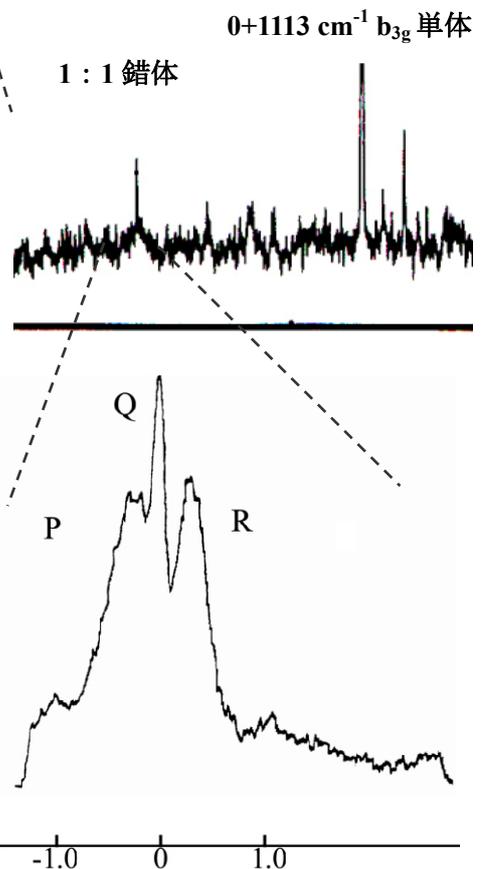


図3 錯体ピークの回転輪郭スペクトル

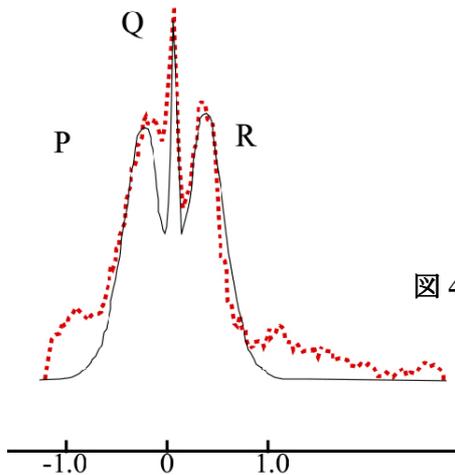


図4 実験値(点線)と回転輪郭スペクトル(実線)のシミュレーション