

2P033

孤立気相中における 2-ヒドロキシキノリン 2 量体の エキシトン相互作用に関する研究

(九大院理) ○馬場園 誠, 迫田 憲治, 関谷 博

【序論】電子励起状態におけるエキシトン相互作用は、分子集合体の電子励起状態の性質を理解する上で極めて重要である。例えば、DNA 2重らせんを構成する核酸塩基は、紫外光を吸収することによって電子励起されるが、隣り合う核酸塩基間で電子励起エネルギー移動が生じる可能性が指摘されている。従来のエキシトン相互作用の研究は、主に分子が重なり合った（スタックした）構造を持つ分子クラスターが対象であった。最近、2つの分子間水素結合によって平面構造を形成するピリドン 2 量体²⁾や7-アザインドール 2 量体³⁾におけるエキシトン相互作用に関する研究が報告されている。平面構造を有する分子クラスターのエキシトン相互作用は、スタックした構造を持つ分子クラスターのエキシトン相互作用に比べて小さいことが予想されることから、その励起状態ダイナミクスは、スタック構造を有する分子クラスターの励起状態ダイナミクスとはかなり異なることが予想される。しかしながら、平面構造を有する分子クラスターのエキシトン相互作用に関する研究例は極めて少なく、そのダイナミクスには未解明な点が多い。そこで本研究は、分子間水素結合によって平面構造を形成することが予想される 2-ヒドロキシキノリン 2 量体(2HQ₂)に関するエキシトン相互作用に関して調査した。

【実験】超音速ジェット冷却された 2HQ₂ の蛍光励起(FE)スペクトル、共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトル、ホールバーニング(HB)スペクトル、分散蛍光(DF)スペクトルを測定した。また重水を数滴ノズルハウジング内に滴下し、2HQ の重水素置換体を作成した。以下、重水素置換されていない 2HQ₂ を 2HQ₂-hh, 2HQ₂ の 2つの NH 基のうち、1つが重水素置換された 2量体を 2HQ₂-hd, 2つとも重水素置換された 2量体を 2HQ₂-dd とする。この重水素置換体についても FE スペクトルおよび DF スペクトルを測定した。

【結果・考察】 Fig.1(c)に FE スペクトルを示す。以前に報告されている keto-2HQ 単量体の S₁-S₀ オリジンよりも低波数側に強度の強い3本のバンド(A,B,C)が観測されている。 Fig.1(a), (b)にそれぞれバンド C をプローブしたときの HB スペクトルおよび 2 量体をモニターしたときの REMPI スペクトルを示す。HB および REMPI スペクトルの測定から、FE スペクトルに観測された 3本のバンドは、同一の 2 量体の振電バンドであることが明らかとなった。 2HQ 単量体には keto 体および enol 体が存在する。以下に述べる重水素置換された 2 量体の FE スペクトルに観測された振電構造が、過去に行われたピリドン 2 量体(keto 2 量体)の振電構造と極めて類

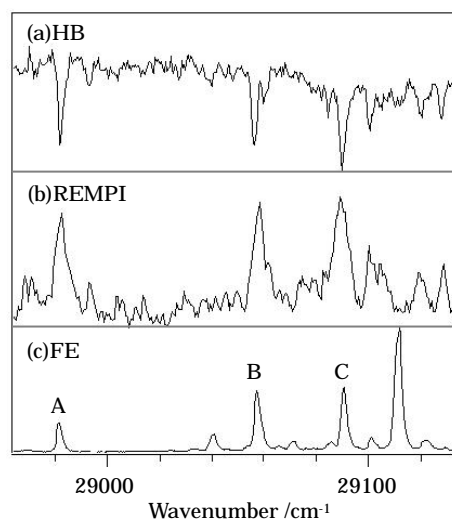


Fig.1 2HQ₂ の FE、HB、REMPI スペクトル

似していることから、本研究で観測された2量体を keto-2HQ 2量体(以下, 2HQ₂-hh)に帰属した。

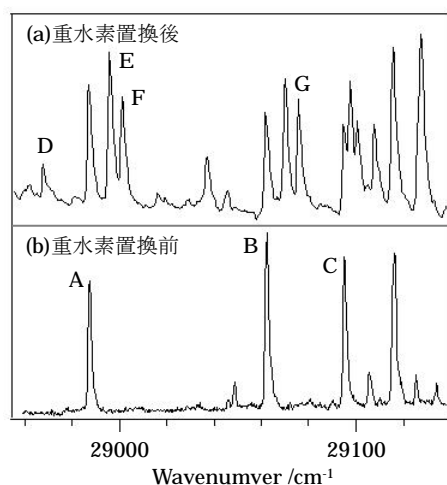


Fig.2 重水素置換前後の2HQ₂のFEスペクトル

重水素置換された2HQ₂-hdは、重水素が非対称的に導入されることにより、対称性がC_sに低下するため、S₁, S₂状態は共にA'対称となる。よって2HQ₂-hhでは対称禁制であったS₁-S₀遷移が許容となる。したがって、Fig.2(a)において、2HQ₂-hhのS₂-S₀オリジンよりも低波数側に観測されているバンドDを2HQ₂-hdのS₁-S₀オリジンに帰属した。また、2HQ₂-ddはC_{2h}点群に属することから、2HQ₂-hhと同様にS₂-S₀電子遷移のみが許容である。よって、バンドEおよびFをそれぞれ2HQ₂-hdと2HQ₂-ddのS₂-S₀オリジンに帰属した。

量子化学計算(B3LYP/6-31+G**)の結果と比較することによって、FEスペクトルに観測されている振電バンドの帰属を行った。その結果、C_{2h}対称を持つ2HQ₂-hhおよび2HQ₂-ddにおいて、S₂-S₀電子遷移では禁制遷移である分子間変角振動(b_u)の基音(バンドBおよびG)が観測された。この結果は、エキシトン理論のStrong coupling caseでは説明することが困難である。エキシトン相互作用が小さい場合は、2量体の電子励起状態の振動波動関数は、それぞれのモノマーユニットが局所励起された状態の振動波動関数の線形結合で表されるため、電子励起状態の各振電準位がa_gおよびb_u対称性の2つの振電準位に分裂する⁴⁾。よって、本研究で観測された2HQ₂-hhおよび2HQ₂-ddのバンドBおよびGは、エキシトン相互作用によって分裂したa_gおよびb_u対称の分子間変角振動のうち、S₀からの遷移が許容となるa_g対称の振電バンドに帰属される。

2HQ₂-hdは、対称性の低下によりS₁-S₀遷移が観測される。2HQ₂-hdのS₁-S₀振電バンドを解析することによって、2HQ₂のエキシトン状態に関する更に詳しい知見が得られることが期待される。現在、これらのバンドについては解析中である。

【参考文献】

1. K. O. Börnsen, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **85**, 1726 (1986).
2. A. Müller, F. Talbot, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **116**, 2836 (2002).
3. K. Sakota, H. Sekiya, *J. Chem. Phys. A*, **109**, 2718, (2005).
4. C. A. Southern, D. H. Levy, J. A. Sterns, G. M. Florio, A. Longarte, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4599 (2004).