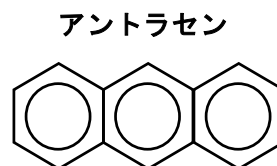


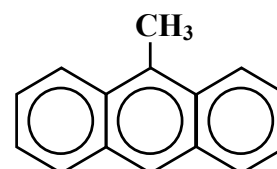
アントラセンおよびメチルアントラセンの S_1 状態

(京都大院理, 分子研*) ○森耕一, 太田晋平, 馬場正昭, 山中孝弥*

【序】 ベンゼン、ナフタレン、アントラセンといった環式芳香族炭化水素、いわゆるポリアセンは、電子励起状態研究の基本分子として、これまで多くの研究が積み重ねられてきた。励起分子ダイナミクスとして重要なのは、内部転換 (I C)、項間交差 (I S C)、分子内振動再分配 (I V R) であるが、特にアントラセンのように分子が大きくなると、無輻射緩和過程が顕著になって、励起分子の挙動は非常に興味深い。しかし、逆に分子のエネルギー構造は複雑になり、その解明には詳細なスペクトルの解析と超高速現象の追跡が必要である。特に、孤立分子でのエネルギー構造の解明はまだ不十分で、たとえば S_1 状態での振動準位の帰属にも疑問がある。そこで我々は、超音速ジェット中に生成するアントラセン- h_{10} 、および- d_{10} の冷却孤立分子のけい光励起スペクトルを注意深く測定し、 S_1 状態の振動構造を再検討した。



9 - メチルアントラセン



アントラセンの S_1 状態では、高振動準位で有効な I V R が起こっていることが Zewail ら¹⁾ によって明らかにされているが、一般にメチル基を置換すると電子状態内での振動準位密度が大きくなり、I V R が低エネルギーの振動準位でも促進されると考えられる。そこで、9-メチルアントラセンについても同様に高分解能スペクトル測定を行ったので、その結果についても合わせて検討する。

【実験】 高分解能けい光励起スペクトルの測定は、分子科学研究所制御レーザー研究開発センターに設置された共同利用の超音速ジェット分光システムで行なった。光源には、エキシマーレーザー (ラムダフィジックス LPX105) 励起の色素レーザー (ラムダフィジックス LPD3002) を用いた。エネルギー分解能は 0.1 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の噴出し、レーザー光と交差させる。分子からのけい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。

【結果と考察】 アントラセン- h_{10} 、および- d_{10} の $S_1 \leftarrow S_0$ けい光励起スペクトルでは、共に 0-0 バンドだけが強く、振電バンドはいずれも比較的弱い。これは、励起状態

での分子の安定構造が基底状態とほとんど変化がないこと、さらに他の励起状態との振電相互作用による寄与も大きくないことを示している。実際、Gaussian03 プログラムによる基準振動計算の結果を基に振電バンドの帰属を試みたところ、ほとんどが全対称 (a_g) の振動モードによることがわかった。その中の C-H 結合の振動に関しては重水素化による変化が出ているので、それを参照しながら現在詳細な帰属を進めている。

図1に、超音速ジェット中の9-メチルアントラセンのけい光励起スペクトルを示す。全体的にスペクトルはアントラセンと同じであるが、0-0バンドおよび主な振電バンドのエネルギーが少し異なり、また低エネルギー領域に新たなバンドが見られた。メチル基の内部回転の振電バンドは $100 - 200 \text{ cm}^{-1}$ に観測されると予測されるが、今のところ明確な帰属ができていない。メチル基の内部回転の障壁の高さがどれくらいかは興味もたれる。これまでの研究で、トルエンの障壁は非常に低くほとんど自由回転と考えてよいが、メチルナフタレンでは常温では回転できないくらいの障壁をもつ。メチルアントラセンでもある程度障壁が高いと予測され、 S_0 と S_1 状態でH原子の安定な位置が変わらないので、その振電バンドの強度は大きくないことも考えられる。

また、スペクトルの高エネルギーの領域では振動構造が複雑になり、幅の広い成分も見られる。これは、メチル基置換によって対称性が低くなり、低波数の準位が増えて、吸収強度を持つバンドの数が余剰エネルギーとともに大きくなっていることを示している。しかし、励起スペクトルには I VR の兆候は現れておらず、今後単一振動準位を励起しての分散けい光スペクトルやけい光減衰の測定を行なって、これを検証する必要がある。

図1. 超音速ジェット中の9-メチルアントラセンのけい光励起スペクトル

