

2P107

アントラセン及びメチル置換体の S_0 及び S_1 状態における振動構造

(京都大院理¹, 分子研²) ○森 耕一¹, 太田 晋平¹, 馬場 正昭¹, 山中 孝弥²

【序】 ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの π 系を持つ芳香族炭化水素は、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。これらの分子は、大きくなるにつれエネルギー構造が複雑になり、解明には詳細なスペクトルの解析が要求される。

また、これらの分子を CH_3 基置換するとエネルギー構造はさらに複雑になり、これは分光学的に興味深く、多くの研究がなされてきた。

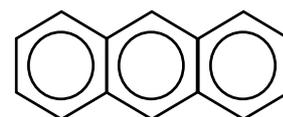
我々の研究では、芳香族炭化水素の S_1 状態の振動構造をより詳細に明らかにすることを目指して、超音速ジェット分光法を用いて、アントラセン冷却孤立分子の蛍光励起スペクトルを測定し、過去になされたスペクトルの帰属を慎重に検討した。併せて、 CH_3 基置換体である、9-メチルアントラセン(9MA)および、2置換体 9,10-ジメチルアントラセン(DMA)についても測定を行い、その帰属を行うことで、これらの分子における CH_3 基内部回転のポテンシャル障壁の高さを見積もった。

【実験】 高分解能けい光励起スペクトルの測定は、分子科学研究所分子制御レーザー開発研究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。

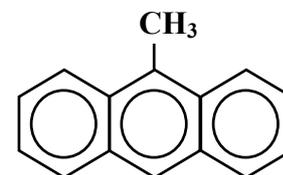
光源には、エキシマーレーザー (ラムダフィジックス LPX105) 励起の色素レーザー (ラムダフィジックス LPD3002) を用いた。エネルギー分解能は 0.1 cm^{-1} である。試料は約 100°C に加熱して蒸気とし、Ar ガスと混入して高真空チャンバーの中で噴出し、レーザー光と交差させる。分子からのけい光はレンズで集光して光電子増倍管で検出し、レーザー光の波長を連続掃引して励起スペクトルを観測した。

【結果と考察】 アントラセン、9MA、DMA の順に、低波数での振電バンドの数が明らかに増大している。これは、 CH_3 基の内部回転によるものであると考えられる。一方、 400 cm^{-1} 程度のところに、3者に共通して、強いバンドが見られるが、これは、ベンゼン環の長軸方向の伸縮振動(アントラセンでは 12_0^1)によるものである。すなわち、アントラセンの骨格部分の振動に関しては、 CH_3 基の置換によって、それほど大きく変化しないことが分かる。こ

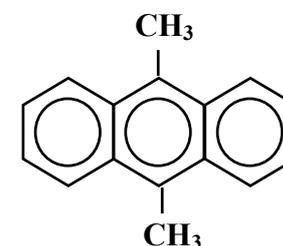
アントラセン



9-メチルアントラセン



9,10-ジメチルアントラセン

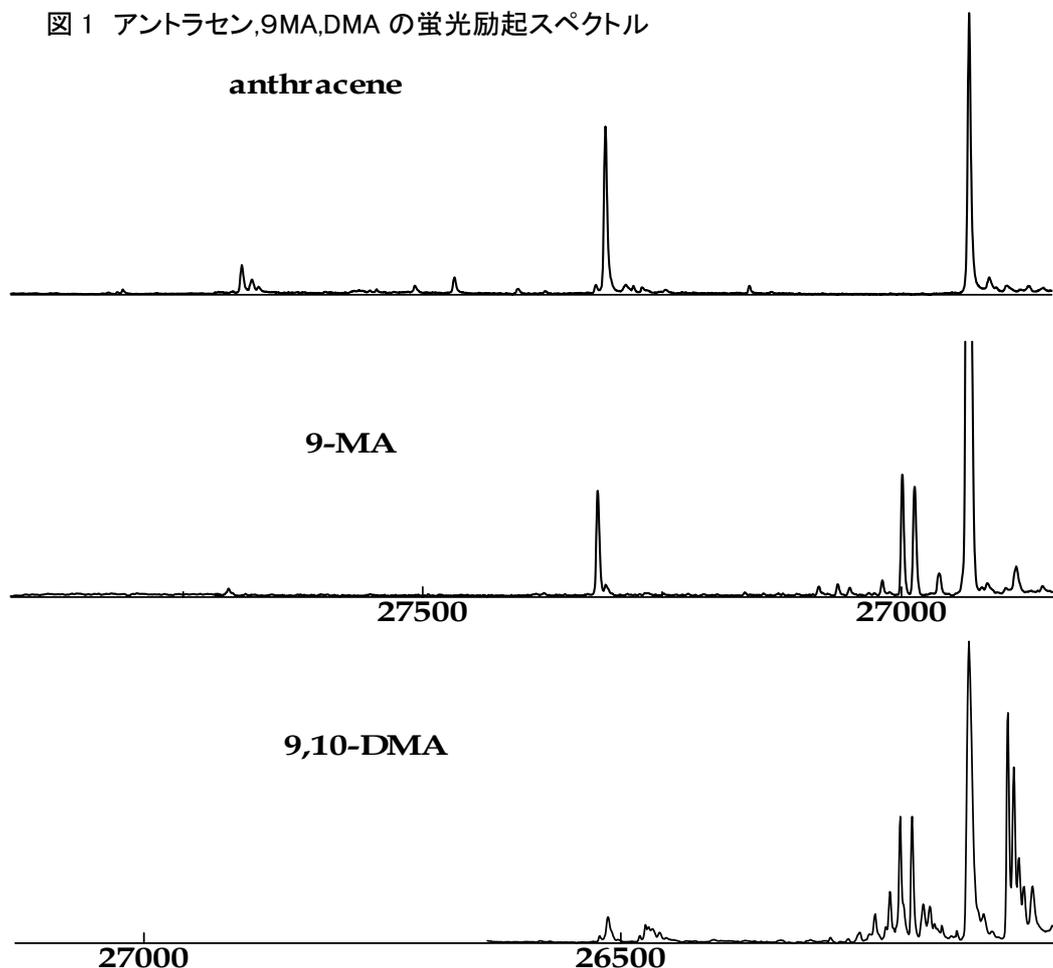


のことは、Gaussian03 をもちいた、*ab initio* 計算の結果とも一致する。

同時に、この計算は、メチル基置換によって、ベンゼン環の電子状態も大きくは変化せず、3 者の電子状態が類似していることを示している。加えて、計算結果によれば、9MA、DMA とも、 S_0 、 S_1 いずれの状態においても、安定点において、分子面に対して CH_3 基の C-H 結合のうち的一本が垂直となった状態(staggered)であることが分かる。

メチル基内部回転の解析には、Breen ら⁽²⁾によって計算された、剛体回転子モデルによるエネルギー準位を用いた。これによれば、9MA の場合、ポテンシャル障壁の深さは、 S_0 状態で 100 cm^{-1} 程度、 S_1 状態で 50 cm^{-1} 程度であることが示された。これに対して、DMA の場合、ポテンシャル障壁はこれより遙かに小さくなっており、これは CH_3 基どうしが、 π 電子を介して、回転のポテンシャルを小さくする方向に相互作用していることによるものである可能性があるが、この点を含めて現在解析を進めている。

図 1 アントラセン,9MA,DMA の蛍光励起スペクトル



【参考文献】

- (1) W. R. Lambert, P. M. Felker, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. 81, 2209 (1984)
- (2) Breen et al, J. Chem Phys. 87, 15 (1987)