

9-メチルアントラセンの  $S_0$  および  $S_1$  状態における  $CH_3$  内部回転準位

(京都大院理<sup>1)</sup>, 神戸大分子フォト<sup>2)</sup>, 分子研レーザーセンター<sup>3)</sup>, 産総研計算化学<sup>4)</sup>  
 ○馬場正昭<sup>1)</sup>, 森 耕一<sup>1)</sup>, 山脇三知<sup>2)</sup>, 笠原俊二<sup>2)</sup>, 山中孝弥<sup>3)</sup>, 長嶋雲兵<sup>4)</sup>

**【序】** 環状芳香族炭化水素 (PAH) に  $CH_3$  基を置換すると、電子状態はさほど変化しないが、励起分子ダイナミクスは顕著に促進される。これは  $CH_3$  基内部回転による低エネルギー準位の増加と面内振動と面外振動の結合によるものだと考えられているが、その詳細はまだ明らかにされていない。そこで重要になるのが、低波数領域の電子スペクトルの正確な帰属と  $CH_3$  基内部回転ポテンシャルの正確な決定である。よく知られているトルエン ( $C_6H_5CH_3$ ) では数多くの研究がなされ、 $CH_3$  基内部回転のポテンシャル障壁の高さ ( $V_6$ ) は非常に小さく、 $CH_3$  基はほとんど自由回転していることがわかっている。我々は、対称性は同じであるが、 $\pi$  系の広がり大きい 9-メチルアントラセンに注目し、超音速ジェット中で測定した高分解能スペクトルの解析と  $CH_3$  基内部回転準位の解明を行った。

**【実験】** 超音速ジェット中の高分解能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の研究施設を利用して行った。9-メチルアントラセンを  $100^\circ C$  に加熱し、その蒸気を Ar 気体と混合してパルスノズルから真空チャンバーの中に噴き出す。光源には、エキシマーレーザー (Spectra Physics, LPX105i, 308 nm, 10 Hz) 励起の色素レーザー (Spectra Physics LPD3002,  $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) を用いた。分子からのけい光を光電子増倍管によって検出し、レーザー光の波数を連続掃引して高分解能けい光励起スペクトルを測定した。また、分散けい光スペクトルは分光器 (Nikon P250) を用いて測定した。

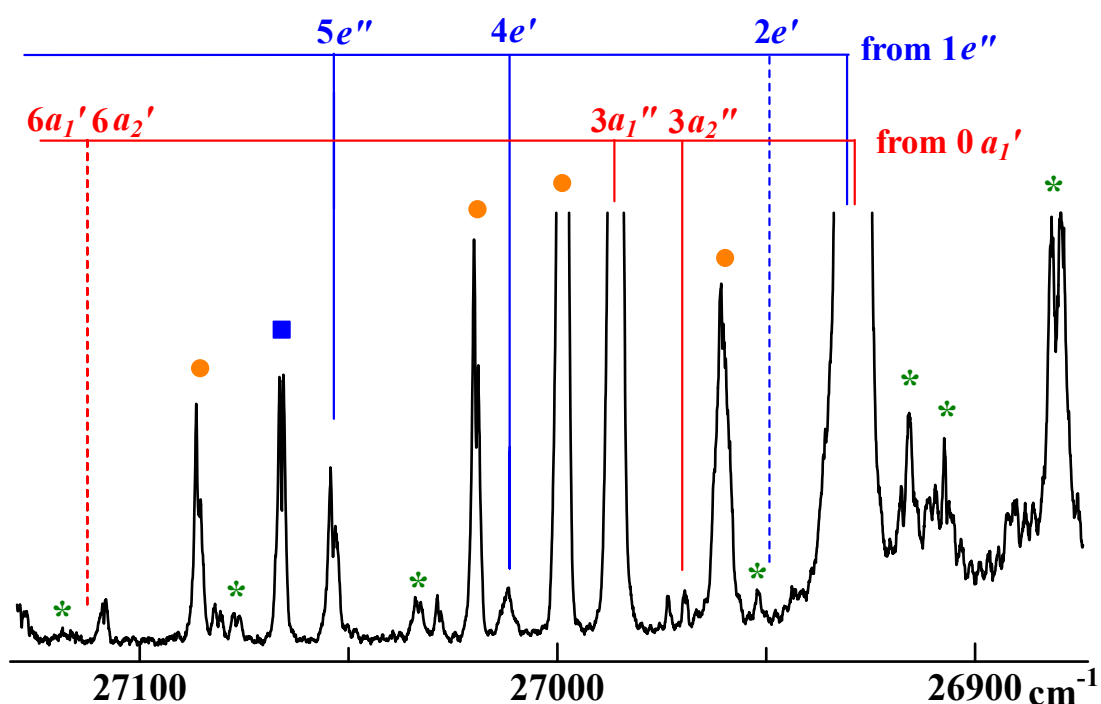


図1. 超音速ジェット中の9-メチルアントラセン分子の  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移のけい光励起スペクトル

**【結果と考察】** 図1に、超音速ジェット中の9-メチルアントラセンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の 0-0 バンド付近のけい光励起スペクトルを示す。このスペクトルについては既にいくつかの報告があるが[1,2]、低波数領域を高感度で測定することにより多くの  $CH_3$  基内部回転準位間の遷移を新たに見出した。その帰属は図中に示してある。●は高準位からのいわゆるホットバンド、\*はクラスターによるものである。 $CH_3$  基内部回転定数はおよそ  $B = 5 \text{ cm}^{-1}$  であり、回転障壁のない自由回転の場合のエネルギー固有値は  $E_m = m^2 B$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ) で表される。9-メチルアントラセンでは3回対称 ( $C_{3v}$ ) の  $CH_3$  基に対して芳香族環は2回対称を持ち、ポテンシャルエネルギーは6回対称 ( $V_6$ ) になって分子対称群は  $G_{12}$  で表わされる。それぞれの準位の対称性は  $D_{3d}$  点群の既約表現で表され、エネルギーの低い順に  $0 a_1', 1 e'', 2 e', 3 a_2'', 3 a_1'', 4 e', \dots$

と表記する。 $V_3=0$  になるので  $CH_3$  基回転の障壁は低くなり、たとえばトルエンではほとんど自由回転である。この1次元モデルで9-メチルアントラセンのけい光励起スペクトルと分散けい光スペクトルを詳細に考察して各遷移の帰属を行ない、それを基に決定したエネルギー準位を図2に示す。回転障壁の高さは、 $S_0$  状態では  $100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $S_1$  状態では  $50 \text{ cm}^{-1}$  くらいであり、1、および2-メチルアントラセンよりは小さいが[3]、トルエンと比べるとやや大きな値になっている。この  $CH_3$  基回転のポテンシャル障壁は主に  $CH_3$  基と芳香族環の  $\pi$  電子との相互作用によると考えられるが、9-メチルアントラセンでは  $\pi$  系の異方性が大きくなって、障壁の高さも大きくなっているのではないかと推測されるが、その詳細を明らかにするために、現在理論計算を行っている。励起分子ダイナミクスも  $CH_3$  基置換によって促進されると予測されるが、 $387 \text{ cm}^{-1}$  のバンドより高エネルギーには振電バンドは見られず、基底状態への無輻射緩和 (IC) が有効に起こっていると考えられる。また、 $387 \text{ cm}^{-1}$  のバンドを励起したときの分散けい光スペクトルには幅の広い発光成分が強く観測され、アントラセンに比べて低波数領域で分子内振動再分配 (IVR) が起こっていることが示された。

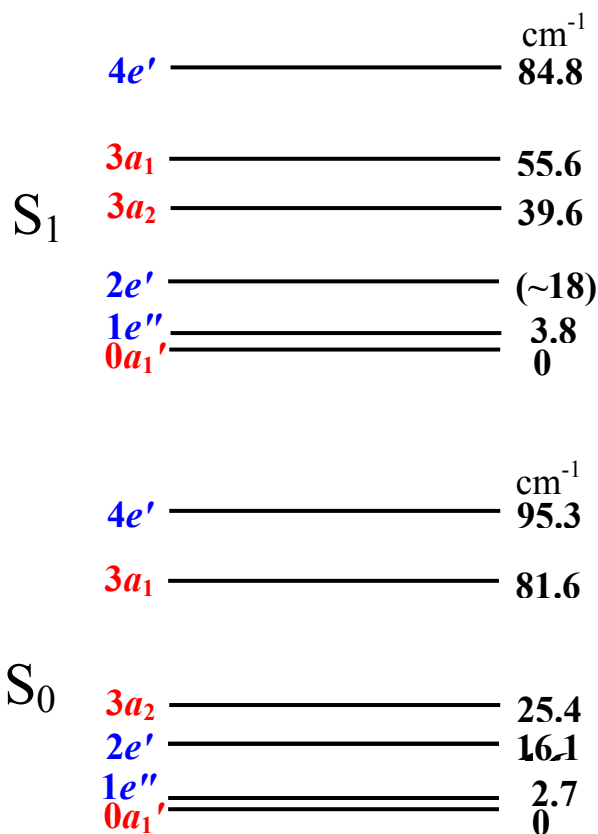


図2. 9-メチルアントラセンの  $CH_3$  基内部回転準位

## References

- [1] F. Tanaka, S. Hirayama, S. Yamashita, and K. Shobatake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 2011 (1986).
- [2] Y. Stepanenko, A. L. Sobolewski, and A. Mordzinski, *J. Mol. Spectrosc.* **233**, 15 (2005).
- [3] M. Nakagaki, E. Nishi, K. Sakota, K. Nishi, H. Nakano, and H. Sekiya, *Chem. Phys.* **316**, 2178 (2005).