

## 9-メチルアントラセンの超高分解能レーザー分光

(京都大院理<sup>1)</sup>・神戸大分子フォト<sup>2)</sup>) ○森 耕一<sup>1)</sup>、馬場正昭<sup>1)</sup>、  
山脇三知<sup>2)</sup>、笠原俊二<sup>2)</sup>

### Ultrahigh-resolution Laser Spectroscopy of 9-Methylanthracene

○Koichi Mori<sup>1)</sup>, Masaaki baba<sup>1)</sup>, Michiru Yamawaki<sup>2)</sup>, and Shunji Kasahara<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

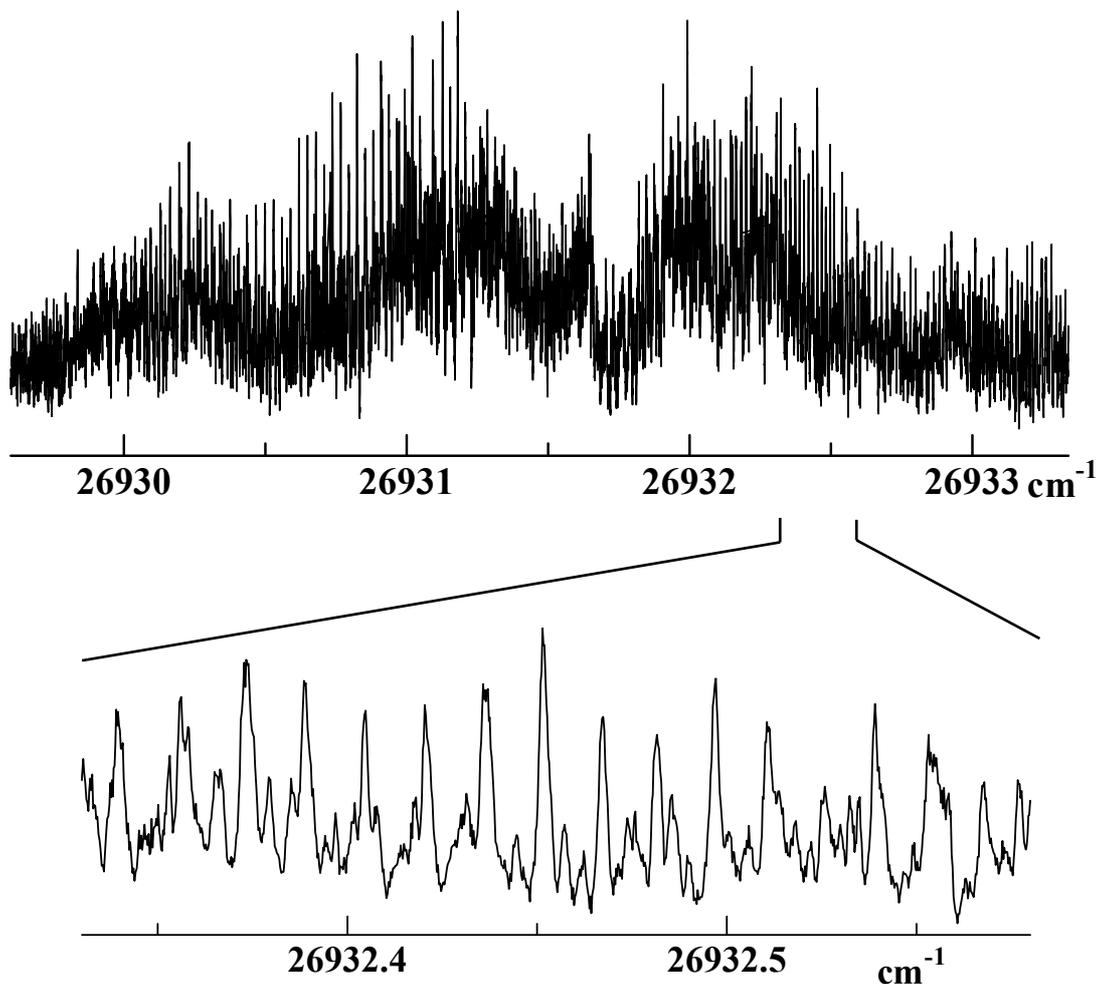
<sup>2)</sup>Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

Rotationally resolved ultrahigh-resolution spectra of 9-methylanthracene have been observed for the 0-0 band of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition. The barrier height to  $\text{CH}_3$  internal rotation (torsion) has been found to be about 100 and 50  $\text{cm}^{-1}$  for the  $S_0$  and  $S_1$  state, respectively. We analyzed the rotational structure of the  $0 a_1' \rightarrow 0 a_1'$  and  $1 e'' \rightarrow 1 e''$  transitions. The energy difference between the  $0 a_1'$  and  $1 e''$  levels of  $\text{CH}_3$  torsion depends on the barrier height. The transition wavenumber of the  $1 e'' \rightarrow 1 e''$  transition is larger than that of  $0 a_1' \rightarrow 0 a_1'$  by about 1  $\text{cm}^{-1}$ .

**【序】**  $\pi$ 系をもつ芳香族化合物を  $\text{CH}_3$ 基置換すると、分子のエネルギー準位構造が複雑に変化して、分子分光の立場から非常に興味深い。また、励起分子ダイナミクスも顕著になって、特徴的な動的ふるまいが注目され、これまでに数え切れないくらい多くの研究がなされている。たとえば、もっとも基本的な分子であるトルエン( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )では、 $\text{CH}_3$ 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、 $\text{CH}_3$ 基はほとんど自由回転していると考えられる。しかしながら、この  $V_6$ の起源に対してはあまり十分な解明はされていない。これを明らかにすることを目的として、我々はさらに大きな  $\pi$ 系をもつ9-メチルアントラセンについて、回転遷移まで分離した超高分解能スペクトルを測定した。その結果を示しながら、9-メチルアントラセンの孤立分子の構造と励起分子ダイナミクスについて考察する。

**【実験】** 9-メチルアントラセンを  $150^\circ\text{C}$ に加熱し、その蒸気を He 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。2つのスキマーと差動排気を用いて並進方向の揃った分子線を生成し、単一モードUVレーザー光と直交させる。これによって、スペクトル線のドップラー幅を極めて小さくすることができる。光源には、CW YVO<sub>4</sub>レーザー (Spectra Physics, Millennia X, 532nm 10 W) 励起の単一モードリングチタンサファイアレーザー (Coherent MBR100,  $\Delta E = 0.00003 \text{ cm}^{-1}$ ) を用い、その出力光 (742.7 nm, 800 mW) を第二高調波発生用の外部共振器 (Spectra Physics, WavetrainSC) に導いてUV光を得た。飽和によるスペクトル線の広がりを抑えるために、出力は 10 mW に減衰して測定に用いた。分子からのけい光は光子計数法によって検出し、レーザー光の波数を連続掃引して超高分解能けい光励起スペクトルを測定した。

図1. 9-メチルアントラセン分子の  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の 0-0 バンドの超高分解能けい光励起スペクトル



**【結果と考察】** 図1の上段に、9-メチルアントラセンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の 0-0 バンドの超高分解能けい光励起スペクトル、下段にはその一部を拡大したものを示す。0-0 バンドといっても、この中には  $\text{CH}_3$  基内部回転の振動準位に由来する二つの振電バンドが重なっている。 $\text{CH}_3$  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。分子対称群 ( $G_{12}$ ) の考察から、それぞれの準位の対称性は  $D_{3d}$  点群の既約表現と同じ形で表され、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。 $0 a_1'$  と  $1 e''$  のエネルギー差は  $5 \text{ cm}^{-1}$  以下で、障壁の高さ ( $V_6$ ) が増加するにつれて小さくなる。超音速ジェットとパルスレーザーを用いたけい光励起スペクトルの解析から、 $V_6$  の高さは  $S_0$  状態では  $100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $S_1$  状態では  $50 \text{ cm}^{-1}$  くらいであると見積もられ、それから遷移強度の大きい  $0 a_1' \rightarrow 0 a_1'$  と  $1 e'' \rightarrow 1 e''$  の二つのバンドの遷移波数は  $1 \text{ cm}^{-1}$  ほど異なると予測される。図1の超高分解能スペクトルでは、実際に二つの B-type のバンドが  $1 \text{ cm}^{-1}$  の分裂で重なっている。アントラセン分子の  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移は HOMO  $\rightarrow$  LUMO の 1 電子励起であり、遷移モーメントは分子面の短軸 ( $b$ ) と平行である。9-メチルアントラセンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移も同様であると類推され、観測された二つのバンドは共に B-type ( $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ ) の遷移になる。詳細なスペクトルの帰属と、電子状態間相互作用による励起分子ダイナミクスの考察を現在進めている。