

## 1B15

### 1,4-ビス (フェニルエチニル) ベンゼンの電子スペクトル解析

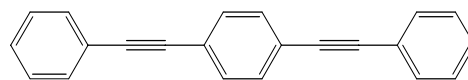
(日本大学 工学部) ○阿部 康孝、奥山 克彦

【序論】 1,4-ビス (フェニルエチニル) ベンゼンは、図 1 (a) に示したように直線状の電子共役分子である。トランをはじめとする、ポリフェニルエチニル系化合物は、単位鎖あたりの共役に関わる電子数が多く、高い電気伝導性が期待されている。この化合物群は、フレキシブルな大振幅ねじれ運動をいくつかもつ。ねじれ運動と $\pi$ 電子共役および電気伝導性の関係を、基本単位であるトランで説明する。平面構造のとき $\pi$ 電子共役は最大となり、大きな電気伝導性が期待できる。一方、垂直にねじれると $\pi$ 電子共役は最小となり、電気伝導性は期待できないことになる。そのエネルギー差すなわちポテンシャル障壁は、 $\pi$ 電子共役の強さの目安になる。トランの場合、大振幅ねじれ運動の解析から分光学的に  $202\text{ cm}^{-1}$  と求められている。さらに、光照射によって励起状態へ遷移すると約 8~20 倍になる。この性質は光スイッチング素子として利用できる可能性を示唆している。この光物性はトランのみにとどまらず、ポリフェニルアセチレン系化合物に共通のものと考えられる。

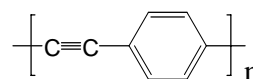
1,4-ビス (フェニルエチニル) ベンゼンについて我々は 2005 年 4 月より研究を始めていた。しかし 2006 年の 2 月、*J. Phys. Chem. A* にダラム大学の Stuart J. Greaves らがこの分子の Cavity Ring-Down 分光法によるジェット中の直接吸収スペクトルを報告している。重水素置換体を含め研究を行っている点は評価できるが、振電遷移の帰属の根拠が、概算の振動数合わせしかなく、いくつかのフレキシブルな運動が予想されるこの分子に対しては、きわめて薄弱である。振電遷移を明確に帰属するためには、ジェット中での単一振電準位 (SVL) 蛍光スペクトルの測定が不可欠である。この分子は蒸気圧がきわめて低い。常温で  $9.7 \times 10^{-8}$  Torr である。そのため、彼らは蛍光励起法や蛍光分光法を行えず、これらにかわり検出感度の高い Cavity Ring-Down 分光法を行ったものと考えられる。しかし、我々は  $220\text{ }^\circ\text{C}$  まで加熱可能な高温の超音速分子流発生装置と明るい分光機器をもっており、これらを使えば蛍光検出を主体とした分光法ができる。今回この部分を強調し報告を行う。

【実験と計算】 試料は和光純薬工業から購入し、真空昇華で精製し、実験に用いている。試料室の温度は  $220\text{ }^\circ\text{C}$ 。キャリア-He 圧と Down stream 長で冷却条件を変えている。蛍光分光は、単一回折格子 Nalumi-750 分光器の 2 次分散を用い、スリット幅  $50\text{ }\mu\text{m}$  スペクトル分解能  $23\text{ cm}^{-1}$  (FWHM) で測定している。構造最適化および基準振動計算は B3LYP/6-311Gd で行っている。基準振動の番号表記は、現在までなされておらず、我々が計算結果から Herzberg 表記法に従ったものである。

【結果と考察】 図 2 にジェット中で観測された蛍光励起スペクトルを示す。基底電子状態  $S_0$  から最低励起一重項  $\pi\pi^*$  電子状態  $S_1$  への 0-0 遷移は  $31270\text{ cm}^{-1}$  に観測された。ホットバンド強度から推定すると、上は 7 K、下は 24 K 程度の冷却条件である。図 3 は  $0^0$  準位を励起して得られた SVL 蛍光分光スペクトルである。ここには掲載していないが、ホットバンドを含め図 2 で観測されているほとんどの振電準位に対し SVL 蛍光スペクトルを観測している。はじめに図 3 の比較的高い振動数の振動を帰属する。 $1132\text{ cm}^{-1}$  はベンゼン誘導体に特有な環呼吸振動  $12_1(a_g)$  振動であり、プログレッションを作っている



(a) 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene



(b) Poly-phenylethynyl compound

図 1 研究対象分子

160  $\text{cm}^{-1}$ はベンゼン環と三重結合伸縮を含む  $18_1(a_g)$ 振動である。強度分布を見ると、電子遷移によりこれらの振動座標方向に分子が変形していることがわかる。18 振動は図2でも現われており、 $S_1$ 状態での振動数は164  $\text{cm}^{-1}$ である。低振動数の大振幅運動の帰属に関しては、慎重に考えなければいけない。図2上に示したように、スペクトルでは $A_0^n$ と $B_0^n$ と記した低振動数の振動が2種類、プログレッションをつくり現れている。SVL蛍光スペクトルの結果から、これらは図2下に示したホットバンドがのプログレッション $A_1^n$ と $B_1^n$ に対応し、 $S_0$ 状態の振動数は13  $\text{cm}^{-1}$ と22  $\text{cm}^{-1}$ であることが分かった。さらに冷却効果を緩めたスペクトルでは $A_2^n$ と $B_2^n$ も現われており、この対応関係の正しさを支持している。これらの帰属に関しては、基準振動計算からout-of-phaseねじれ運動、in phaseねじれ運動、面内変角振動、面外変角振動の4つが候補となる。

out-of-phaseは図4 (a) のような両端のベンゼン環がそれぞれ逆にねじれ、中央のベンゼン環は動かない運動である。一方、in phaseは (b) のような両端のベンゼン環が同じ方向にねじれ、中央のベンゼン環が、逆方向にねじれるような運動である。ポテンシャルの形から考えると変角振動とねじれ運動では非調和性の符号が逆である。すなわち、ねじれ運動は周期的ポテンシャルをもち、振動数間隔は量子数の増加に伴って狭くなっていく。一方、変角振動は正の係数をもつ4乗項が含まれることが多く、振動数間隔は高次倍音で広がると考えられる。高次倍音を励起するとSVL蛍光スペクトルには、 $S_0$ 状態のさらに高い量子準位が現れる。図2の $A^2$ を励起したSVL蛍光スペクトルには $S_0$ 状態の $A_n^2$ プログレッションが、26、25、22、22  $\text{cm}^{-1}$ という間隔で現れた。また、 $B^2$ を励起すると44、43、42、39  $\text{cm}^{-1}$ となり、共に減少する方向であった。このことからA、Bはねじれ運動であると帰属した。また、Stuartらの同位体置換体のスペクトルと比較すると、我々が $A_0^n$ と記したプログレッションは振動数シフトがなく、 $B_0^n$ は5%ほど振動数が低下していた。彼らの同位体分子は中央のベンゼン環のみがD化されており、図4の変位方向を考えるとAがout-of-phase、Bがin phaseねじれ運動と考えられる。

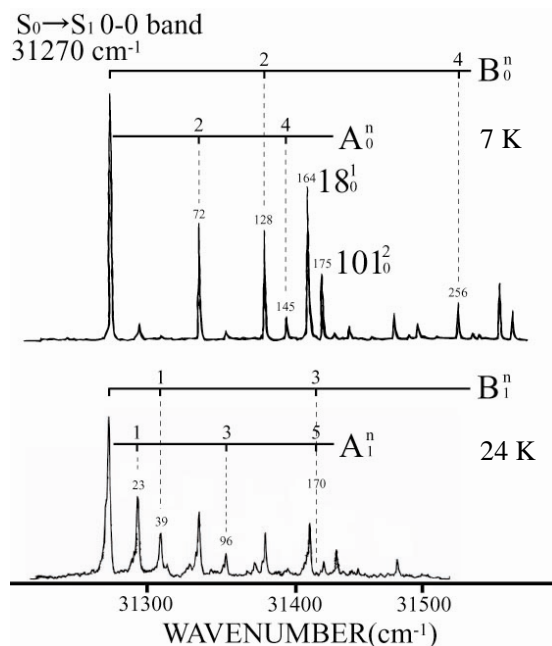


図2 ジェット中の蛍光励起スペクトル

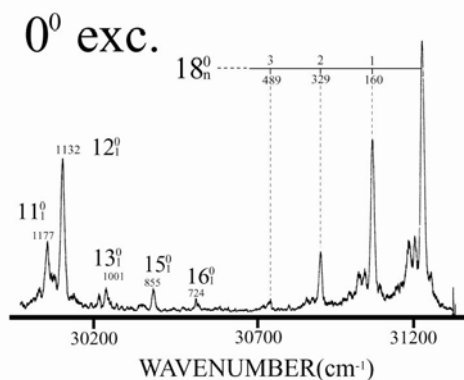


図3 SVL 蛍光分光スペクトル

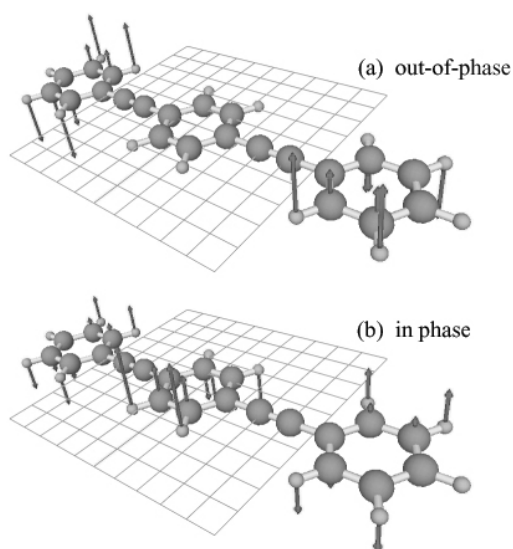


図4 ねじれ運動の動き