

ポリイン分子の振電相互作用に関する理論的考察

(首都大院理工¹, 近畿大理工², 青学大理工³)

橋本健朗¹, 若林知成², 大極光太³, 清岡洋介¹

【序】ポリイン分子 $H(C\equiv C)_nH$ は直線構造をもつ多原子分子でありその電子状態には高い対称性に由来する種々の特徴がみられる。我々は、最近測定されたポリイン分子の発光スペクトルの帰属を目的として、電子状態および振動構造に関する理論的考察を行った。可視部に現れる発光帯は禁制遷移によるものと考えられ、光学遷移は振電相互作用によって可能となる。本研究ではまず、linear-linear 遷移の振電遷移について選択則を考察した。次に、振電遷移に関与する振動モードを特定したうえで、その変位に沿ったポテンシャルエネルギー曲面を計算し、求めた PES について非調和性を考慮して倍音や結合音まで含めた振動準位の数値計算を行った。

【ポリイン分子の発光スペクトル】サイズ選別した $n=5-8$ の 4 つのポリイン分子について、レーザー誘起発光スペクトルを測定した。励起にはナノ秒の色素レーザーの 2 倍波を用いた。図 1 に、分散蛍光スペクトル (実線) を示す。比較のために新たに測定した吸収スペクトルも (破線) 示す。発光と吸収のあいだに共通のピークがないことから禁制遷移であることがわかる。発光スペクトルには 2 つの特徴的なバンドに加えて、弱い肩などがいくつかみられる。これらは電子遷移に伴う振動構造によるものと考えられる。

【禁制遷移のオリジン】HOMO-LUMO 遷移による 1 電子励起状態からは 3 つの状態ができる。基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ からの遷移は $^1\Sigma_u^+$ のみが許容であり、他の 2 つの状態 $^1\Delta_u$ および $^1\Sigma_u^-$ は禁制である。近紫外領域の弱い遷移については、溶液の吸収[1]、および気相の共鳴多光子イオン化スペクトル[2]による報告があり、 $^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移の振電バンドに帰属されている。しかし、いずれもオリジンを特定するに至っていない。

今回我々は発光および吸収スペクトルの測定結果をもとに、禁制遷移のオリジンを推定することができた。

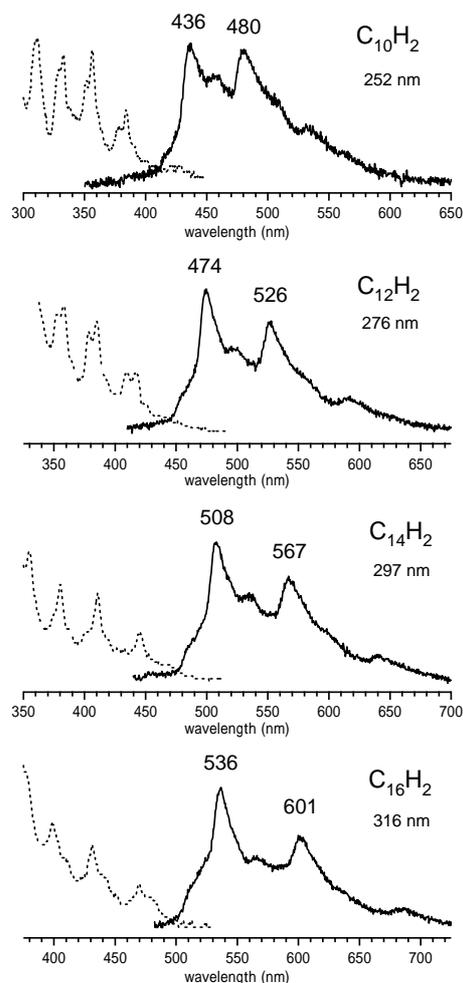


図 1. ポリイン分子 $C_{2n}H_2$ ($n=5-8$) の発光 (実線) および吸収スペクトル (破線). n -ヘキサン中.

【linear-linear 遷移の選択則】70年代にポリイン分子が合成された当時[3]、アセチレン($n=1$)の第1励起状態である *trans-bent* 構造への紫外吸収帯 ${}^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ [4] に対応するこの禁制帯は、直線構造を仮定した場合の ${}^1\Delta_u$ と ${}^1\Sigma_u^-$ への振電遷移が重なったものと考えられた[1]。ジアセチレン($n=4$)およびトリアセチレン($n=3$)の吸収スペクトルの解析では、観測された振電バンドの中に倍音遷移 π^2 に帰属可能なバンドあることから、この遷移は ${}^1\Delta_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ に帰属された[5]。 ${}^1\Delta_u \leftrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ 遷移の選択則は、Herzberg-Teller タイプの intensity borrowing の機構から導かれる。

$$\mu \cong \sum_k \frac{\langle \Sigma_g^+ | e(x+y) | \Pi_u \rangle}{E(\Pi_u) - E(\Delta_u)} \left\langle \Pi_u \left| \left(\frac{\partial U}{\partial Q_k} \right) \right| \Delta_u \right\rangle \langle \chi_{v'} | Q_k | \chi_{v'} \rangle + \sum_{k,l} \frac{\langle \Sigma_g^+ | e z | \Sigma_u^+ \rangle}{E(\Sigma_u^+) - E(\Delta_u)} \left\langle \Sigma_u^+ \left| \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Q_k \partial Q_l} \right) \right| \Delta_u \right\rangle \langle \chi_{v'} | Q_k Q_l | \chi_{v'} \rangle$$

第1項は分子軸に垂直な電気双極子による遷移に対応し、 π_g モードの励起を伴う。第2項は分子軸方向の電気双極子による遷移であり、倍音 π_g^2, π_u^2 、または、結合音 $\pi_g \pi_g', \pi_u \pi_u'$ の励起を伴って遷移が可能となる。

【振動モードの帰属】オリジンから測った第1ピークの振動数は、 $C_{10}H_2$ で 1570 cm^{-1} であり変角モードにしては大きな値である。そこで発光の第1ピークを倍音または結合音の励起を伴う遷移によるものと考え、炭素原子が交互に逆向きに変位する π_g モード(zigzag)と、両端のCCHが逆向きに変位する π_g モード(CH bend)、さらに ${}^1\Delta_u$ 状態は $C \equiv C$ 結合の反結合性 π 軌道への電子励起に対応することから、結合長交替を促進・緩和する CC 伸縮 σ_g モード(CC str.)を選び、それぞれのモード(1次元)に対して振動準位を計算した(図2と表1)。 π_g モードは調和基準振動数と 100 cm^{-1} 以上異なり非調和的であり、この3つのモードで発光バンドをある程度再現することがわかった。

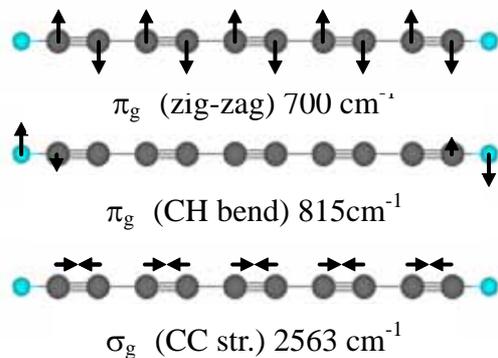


図2. $C_{10}H_2$ の振動モードと調和振動数.
CASSCF(8E,8M)/cc-pVDZ.

表1. $C_{10}H_2$ の発光バンドとFgH法計算による振動数
(振動量子数: n (π_g :zig-zag), m (π_g :CH bend), l (σ_g :CC str.))

(n, m, l)	計算		発光バンド	
	cm ⁻¹	(nm)	cm ⁻¹	(nm)
(0, 0, 0)	0	-	(408)	
(1, 0, 0)	592	(418)	529	(417)
(0, 1, 0)	935	(424)		
(2, 0, 0)	1165	(428)		
(1, 1, 0)	1527	(435)	1574	(436)
(2, 1, 0)	2100	(446)		
(3, 1, 0)	2541	(455)	2676	(458)
(1, 0, 1)	3133	(468)		
(2, 0, 1)	3706	(481)	3676	(480)

- [1] E. Kloster-Jensen, H.-J. Haink, H. Christen, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1731.
 [2] H. Ding, T.W. Schmidt, T. Pino, F. Güthe, J.P. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2001) 4772.
 [3] R. Eastmond, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, *Tetrahedron* 28 (1972) 4601.
 [4] K.K. Innes, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 863.
 [5] H.-J. Haink, M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.* 61 (1979) 319.