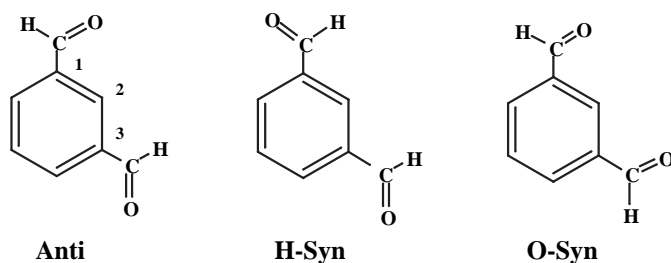


1B13

イソフタルアルデヒド気体分子の三種類の回転異性体の基底、一重項及び三重項状態準位の決定と励起状態動力学

(広島大院・総合科学) 伊藤隆夫

【序】芳香族分子の各回転異性体の電子状態準位は一般に互いに近接しており ($10 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 程度) 分離困難の場合が多い。イソフタルアルデヒドには下記の3種類の回転異性体が存在する。気相での高分解燐光、遅延蛍光、励起スペクトルの温度依存性から、DFT 計算と赤外分光データ (本討論会ポスター発表 4P078) を参考にし、この分子の3種類の個々の回転異性体の基底 S_0 、一重項 S_1 、三重項 T_1 状態準位を初めて決定した。



Isophthalaldehyde (Benzene-1,3-dicarboxaldehyde)

【実験と計算】標記分子は真空蒸留により精製し、発光は光子計数積算、二重分光器、フォトマル電子冷却、発光の鏡反射増強の組合せにより測定した。添加気体を加え、振動緩和を十分誘起し燐光が効果的に出現する様にした。使用した発光と励起観測のスリットは 1.8 \AA である。DFT 計算には B3LYP/6-311++G(2df,2pd) を用いた。

【結果と考察】発光スペクトルの温度依存性から、近接した励起状態分布が直接決定できるが、発光の温度依存性から各回転異性体の励起状態間のエネルギー差を決定した。また、励起スペクトルには基底状態分布が反映されるので、励起スペクトルの温度依存性から基底状態分布が直接決定できる。励起スペクトルの温度依存性から S_0 での各回転異性体のエネルギー差 E を決定した ($I_1/I_2 = \exp(-E/kT)$)。燐光と蛍光の $0-0$ 帯は数 cm^{-1} の誤差で決定できるので、基底状態でのエネルギー差から逆算して、各回転異性体の励起状態でのエネルギー差を求め、これを発光の温度依存性から求めた励起状態間のエネルギー差と比較し、一致している事を確認した。以上の二つの方法から互いに確認してエネルギー値を求めているので、値の信頼性は高いと考えられる。このようにして得た基底状態の値を DFT 計算や赤外データ (例えば、回転異性体により $C=O$ 伸縮波数は僅かに異なる。) から得た値と比較し、回転異性体を帰属した。

気体の T_1 燐光、 S_1 蛍光、 S_1 励起スペクトルで見られる三重構造 (図 1) は以下の理由から 3 種の回転異性体に由来すると結論した。1) 三重構造帯のバンド間隔に対応する波数を示す振動状態は存在せず、結合音としては解釈できない。2) ホットバンドとしては強度が強すぎ、シ - クエンスバンドとしてはバンド間隔が開きすぎている。3) 励起と発光スペクトルに出現する三重構造帯の位置が各々互いに良く一致する (シ - クエンスバンドやホットバンドではこのようなことは起きない)。4) 励起と発光スペクトルで観測される三重構造帯の温度依存性から求めた基底状態での 3 つの回転異性体のエネルギー差と振動波数が DFT 計算から求めた値

や赤外データの値と良く一致する。本研究で得られた気相でのエネルギー関係を図2に示した。

【文献】T. Itoh. *J. Phys. Chem. A*, **111**(2007)8439、 大野・伊藤、本討論会 4P078(2008)

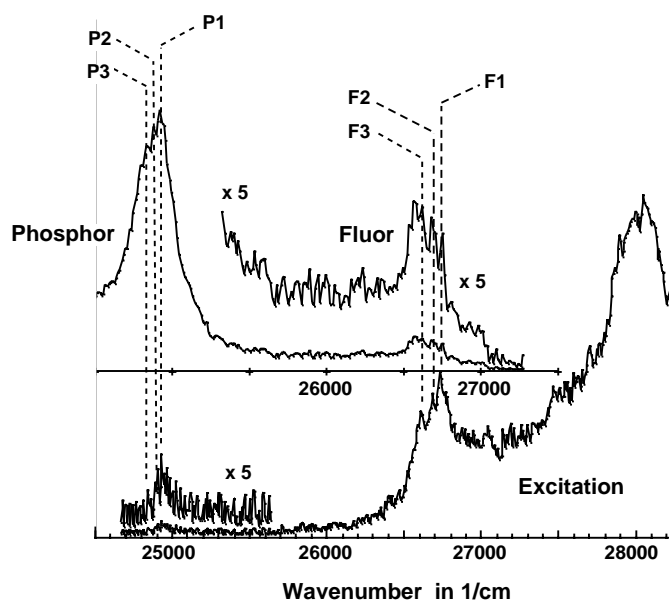


図1 イソフタルアルデヒド気体の発光と励起スペクトル(拡大図)

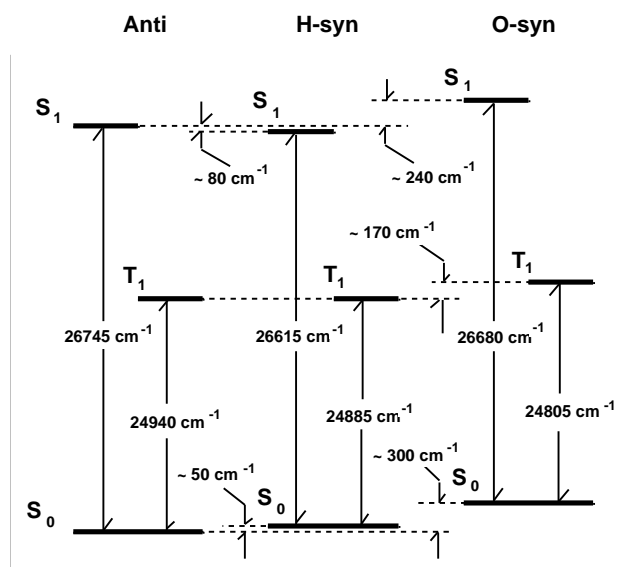


図2 本研究で決定したイソフタルアルデヒド気体の S_0 、 S_1 、 T_1 状態のエネルギー準位