

2P019

ホールバーニング分光法によるジチエニルポリエン構造異性体の電子スペクトル
(日大院・工¹, 日大・工², 広島大院・総合科学³)○面川 大紀¹, 沼田 靖², 伊藤 隆夫³, 奥山 克彦²

【序論】直鎖ポリエンは代表的な電気伝導性分子であり、有機半導体材料などへの応用が期待されている。この分子系の末端にチエニル基を導入したジチエニルポリエンではイオウ原子の孤立電子対が分子全体の π 電子共役に参加し、電子状態に大きな影響を及ぼすと考えられる。また、このような分子ではFig. 1に示すように末端のチエニル基の配向の違いから3つの立体配座異性体が存在する可能性がある。Syn-Syn体およびAnti-Anti体には対称中心があることになる。これまで溶液系や極低温マトリックスでの研究が行われてきたが、これら異性体の存在は明らかにされなかった。しかし近年、伊藤らのjet中のジチエニルエテン(DTE)とジチエニルブタジエン(DTB)の研究によりDTEに二つの異性体が存在することが提案された¹⁾。このような研究背景から本研究では異性体の存在の確証を得るため、そしてそれぞれを分離した電子スペクトルを測定するためUV-UVホールバーニングスペクトルの観測を行った。

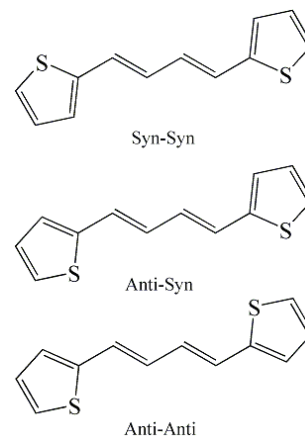


Fig. 1 DTBの構造異性体

【実験】jet中の蛍光励起(LIF)、単一振電準位分散蛍光およびホールバーニングスペクトルの測定を行った。ホールバーニングはポンプ光の波長を固定し、もう一つのプローブ光の波長を掃引することによって得た。量子化学計算には Gaussian 03 プログラムパッケージを使用し B3LYP/6-311+G(d,p) レベルで行った。

【結果と考察】Fig. 2にDTEの $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトルを示す。まず(a)で示したLIFに注目すると、赤の指示線で示した 28648 cm^{-1} を基点とする 175 cm^{-1} 間隔のプロGRESSION(系列A)と青の指示線で示した 28966 cm^{-1} を基点とする 152 cm^{-1} 間隔のプロGRESSION(系列B)の二つが見出された。ここで観測された2つのプロGRESSIONと異性体の対応関係

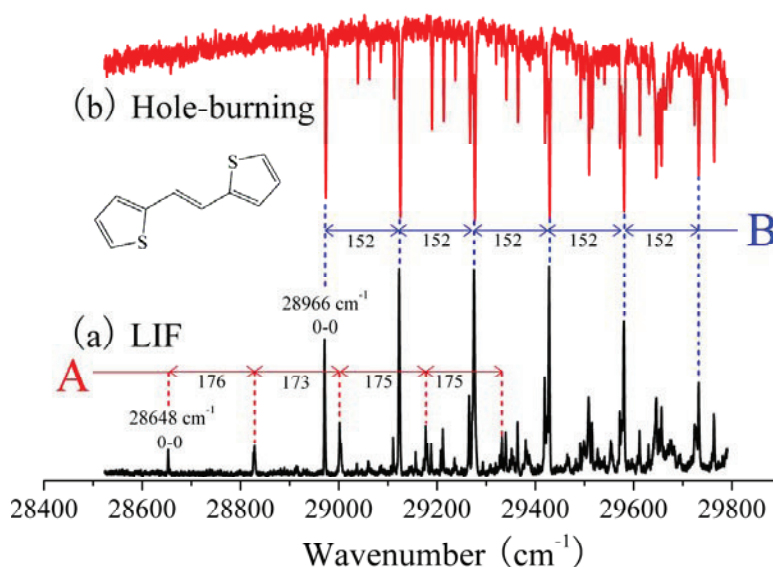


Fig.2 DTEの $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトル

(a) LIF (b) ホールバーニング

について明らかにするため 28966 cm^{-1} をポンプ光としたホールバーニングスペクトルを測定した。その結果を (b) に示す。(a) に現れている系列 A に関わるバンドは全て消失し、それ以外の 28966 cm^{-1} を基点とした振動構造はすべて現れた。これは系列 A と系列 B では遷移の始状態が異なることを意味している。この候補になりうるものには異性体以外にも錯体形成やホットバンドである可能性がある。そこで、各振電準位を励起した分散蛍光スペクトルを測定した。もし、系列 A と B がホットバンドや錯体であれば類似の振動構造が観測されるはずである。しかし、 28648 cm^{-1} と 28966 cm^{-1} を励起した分散蛍光スペクトルには全く異なる振動構造が現れていた。したがって、(a) で観測された系列 A と B はそれぞれ異性体によるものであると確認できた。この結果を足がかりに各異性体の構造を明らかにするために量子化学計算との比較を行ったところ、系列 A の分子種が Anti-Syn 体、B の分子種が Anti-Anti 体と归属することができた。これは伊藤らが LIF スペクトルから行った帰属¹⁾ と完全に一致しており、彼らの帰属の確証が得られた。

Fig. 3 に DTB の $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトルを示す。(a) に示した LIF には、DTE に観測されたような異なるスペクトル系列は観測されず 25470 cm^{-1} を基点とする系列のみが観測された。このスペクトルが単一の分子種のものであることを確認するために、 25470 cm^{-1} をポンプ光としたホールバーニングスペクトルを測定した。その結果を (b) に示す。(a) に現れたほとんどのバンドは (b) にも現れている (*印はホットバンドと考えられる)。

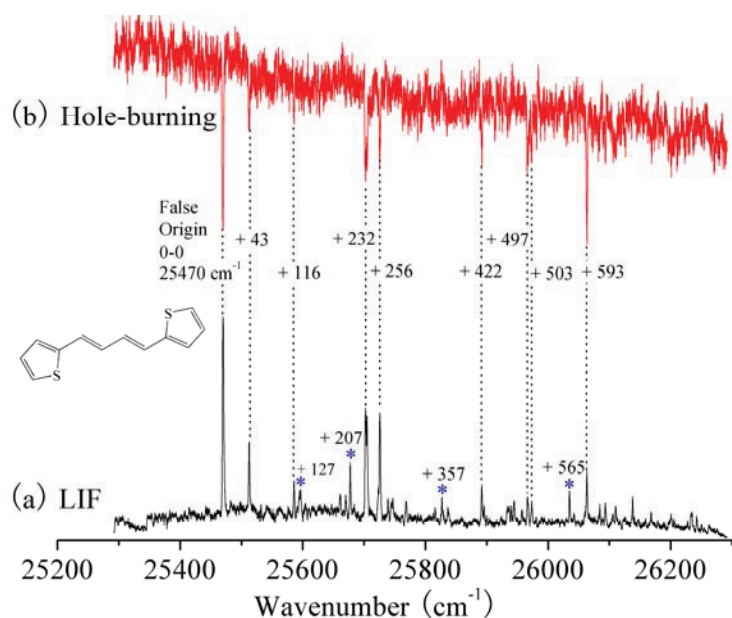


Fig. 3 DTBの $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移スペクトル
(a) LIF (b) ホールバーニング

したがってDTBではDTEとは異なり、単一の分子種が存在することがわかった。これは、この異性体が他のふたつの異性体に比べかなりの安定しているためと考えられる。この異性体は分散蛍光スペクトルから Anti-Anti 体と归属されている。また、 S_1 状態の対称性は A_g と归属されている²⁾。 $2^1A_g(S_1) \leftarrow 1^1A_g(S_0)$ 遷移は禁制遷移なので Fig. 3 には振電相互作用によるバンドのみが現れており、0-0 と記したバンドは False Origin であり、真の Origin は現れていない。このバンドを 2 光子励起法によって見つけることができれば、これらの帰属のさらなる検証が可能となる。目下、2 光子共鳴 3 光子イオン化スペクトルの測定を試みている。

【参考文献】 1) 伊藤、沼田、第 3 回分子科学討論会 3A14(2009)
2) D. Birnbaum, B. E. Kohler, C. W. Spangler, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1684 (1991)