

気相ジチエニルポリエンの電子スペクトル

—最低励起一重項状態の対称性—

(広島大院・総合科学) 伊藤 隆夫、(日大・工) ○沼田 靖

【序論】直鎖ポリエンは代表的な π 共役分子であり、有機半導体材料などへの応用が期待されている。*All-trans* ポリエンでは対称中心があるため電子状態は u 状態または g 状態となる。1 光子吸収スペクトルには許容遷移である u 電子状態による大きな吸収帯が観測される。しかし、1972 年、Hudson と Kohler により $1B_u$ より低エネルギー側に A_g 状態の存在が発見され、それ以来、最低励起一重項状態の対称性はほとんどのポリエンで A_g 状態であることが明らかになっている。ただし、ポリエン二重結合が一つのスチルベンでは、 S_1 状態は B_u 対称性である。

ポリエンの末端をチエニル基に置換したジチエニルポリエンもポリエンの一種であり、これまで溶液や極低温マトリックス中で研究が行われている。極低温マトリックスにおけるジチエニルブタジエン (DTB) のスペクトルから、 S_1 状態は A_g と B_u が近接していることが報告されている²⁾。そこで本研究では、この電子状態の詳細を研究するため、DTB とジチエニルエテン (DTE) のバルク気体および極低温孤立状態における電子スペクトルを測定し、 S_1 状態の対称性について議論した。また、この分子はチエニル基の向きにより 3 つの構造異性体が存在する可能性がある。得られたスペクトルから異性体の安定性についても考察した。

【実験】バルク気体の吸収スペクトルは島津 UV2550 で、蛍光スペクトルは Spex Fluorolog-3 で測定した。極低温孤立状態の蛍光励起および分散蛍光スペクトルはジェット分光装置で測定した。

量子化学計算は Gaussian 03 により行った。基底電子状態の振動数計算は密度汎関数法 B3LYP/6-311++G** レベルで行った。

【結果と考察】図 1 に DTB のバルク気体における吸収 および蛍光スペクトルを示す。ストークスシフトは大きく (7000 cm^{-1})、蛍光スペクトルには 27000 cm^{-1} 付近にショルダーが観測された。これは 22000 cm^{-1} の蛍光が S_1 蛍光であり、 27000 cm^{-1} の蛍光は 30000 cm^{-1} に極大をもつ許容吸収帯である $1B_u(S_2)$ 状態からの S_2 蛍光と帰属される。これを確認するため極低温孤立状態における蛍光励起スペクトルを測定した (図 2)。このスペクトルは 25470.7 cm^{-1} から始まるシャープなバンドと 28300 cm^{-1} を極大と

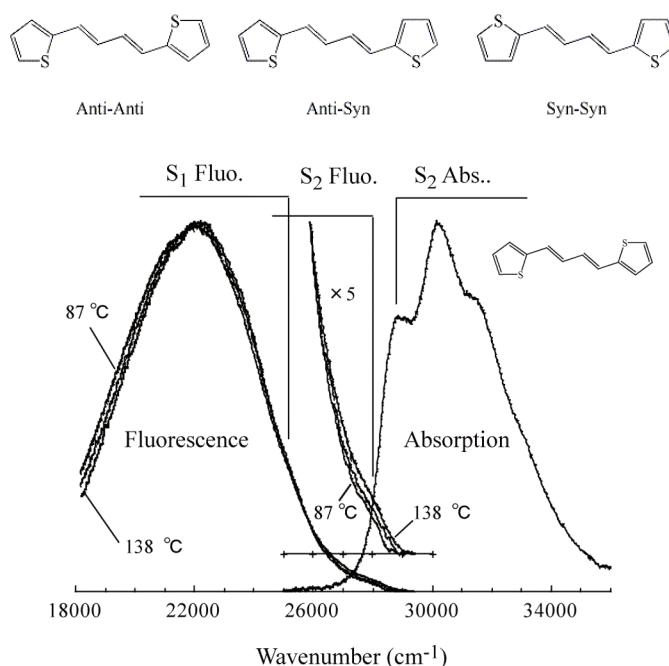


図 1 バルク気体における DTB の吸収・蛍光スペクトル

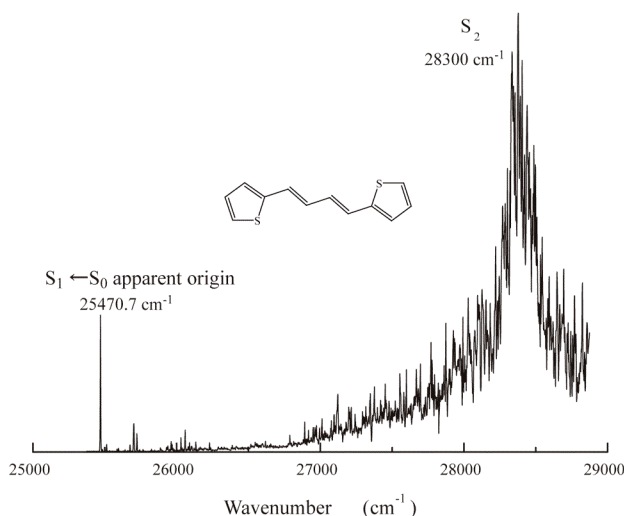


図 2 極低温孤立状態における DTB の蛍光励起スペクトル

する強度の大きなブロードなバンドから成っている。 28300 cm^{-1} のバンドはバルク気体における吸収帯と一致しているので ${}^1\text{B}_u(\text{S}_2) \leftarrow {}^1\text{A}_g(\text{S}_0)$ 遷移と帰属される。一方、 25470.7 cm^{-1} を開始点とするバンド群は、 ${}^2\text{A}_g(\text{S}_1) \leftarrow {}^1\text{A}_g(\text{S}_0)$ 遷移と考えられる。禁制の $g-g$ 遷移が現れているのは、近接する ${}^1\text{B}_u$ との振電相互作用のためであり、最も低エネルギーに現れている強度の大きなバンド (Apparent Origin) の対称性は b_u と考えられる。

次に DTE の結果を示す。バルク気体のスペクトルでは吸収と蛍光スペクトルが鏡像関係を示し、ストークスシフトも小さい (4400 cm^{-1})。このことから S_0 から S_1 への遷移は許容であり、DTE の S_1 状態の対称性は B_u であると考えられる。図 3 に極低温孤立状態における DTE の蛍光励起スペクトルを示す。図中の指示線で表されるような二つのプログレッションの系列が見られる。一つは 28648 cm^{-1} をオリジンとする 175 cm^{-1} のプログレッションであり、もう一つは 28967 cm^{-1} をオリジンとする 152 cm^{-1} のプログレッションである。これらは二つの異性体によるスペクトルと考えられる。異性体を帰属するため、各オリジンを励起した分散蛍光スペクトルを測定した (図 4)。 28648 cm^{-1} を励起した分散蛍光スペクトル (a) には 180 cm^{-1} のプログレッションが観測された。一方、 28967 cm^{-1} を励起した分散蛍光スペクトル (b) には 150 cm^{-1} のプログレッションが観測された。各異性体の基底電子状態における振動準位の量子化学計算の結果から 180 cm^{-1} は anti-syn 体、 150 cm^{-1} は anti-anti 体の全対称振動であることがわかった。したがって、 28648 cm^{-1} は anti-syn 体のオリジンであり、 28967 cm^{-1} は anti-anti 体の $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ のオリジンと帰属できた。

【参考文献】

- 1) Hudson *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 299 (1972)
- 2) Birnbaum *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1684 (1991)

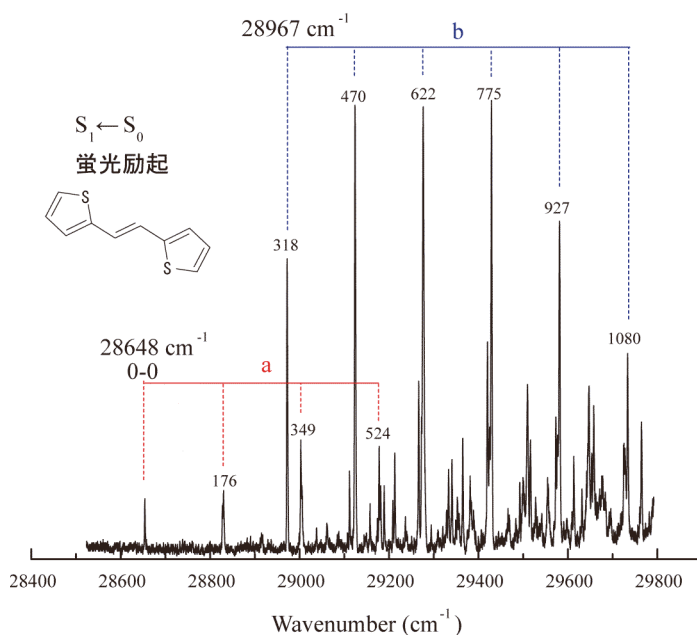


図 3 極低温孤立状態における DTE の蛍光励起スペクトル

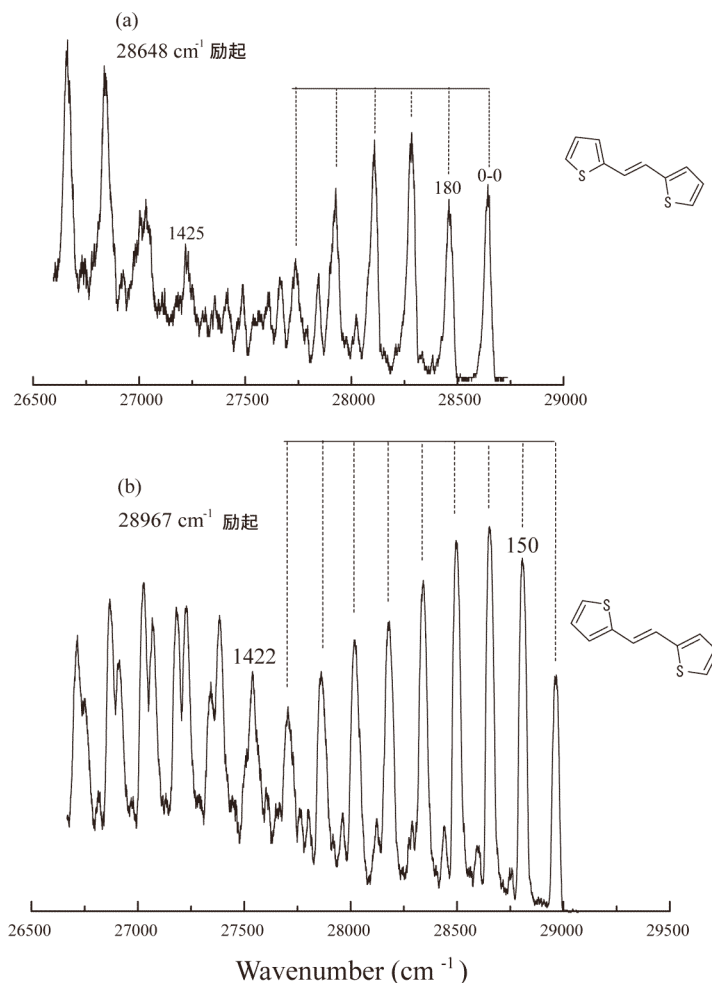


図 4 28648 cm^{-1} (a) および 28967 cm^{-1} (b) を励起した分散蛍光スペクトル