

2P010

分子導線ポリフェニルエチニレン化合物の電子スペクトル
—1,4-ジエチニルベンゼンおよび1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンについて—

(日大院・工¹, 日大・工²) ○板倉誉樹¹, 奥山克彦²

Spectroscopic Investigation of Poly-Phenylethynyl Compounds : Electronic Spectra of 1,4-Diethynylbenzene and 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene

(Graduate Sch. of Eng. Nihon Univ.¹, College of Eng. Nihon Univ.²)

○Takaki ITAKURA¹, Katsuhiko OKUYAMA²

【序論】ポリフェニルエチニレン化合物群 $C_6H_5-(C\equiv C-C_6H_4)_n-H$ は、ベンゼン環とアセチレン部位が交互に結合したポリエンであり、高い π 電子共役をもっている。そのためこの化合物は分子導線と名付けられ、一次元電気伝導性を示す分子素子のひとつとして注目されている。本研究では、この化合物群の光励起された状態の物性を明らかにするために、紫外吸収スペクトル、Jet冷却中における蛍光励起スペクトルを測定した。研究対象は1,4-ジエチニルベンゼンと1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンである。アセチレンなどの三重結合を有する分子は、 π 電子が励起されると直線構造から *trans-bent* 構造に変化することが知られている。第一に明らかにしたい点は、対象分子が S_1 状態でそのような構造変化があるのか否かである。*bent* 構造では一次元電気伝導性が低下することになる。第二の興味としては、 π 電子共役の強さである。基本単位であるトラン($n=0$)において電子共役が9倍強くなることが報告されており、これらの分子でも同様な増強があるか否かである。以上の2点が興味を中心である。

【実験】5 atm の He を用いて超音速分子流冷却をし、YAG レーザー励起の色素レーザーの2倍波を励起光源として蛍光励起スペクトルを観測した。色素は、1,4-ジエチニルベンゼンではローダミンB・ローダミン6G、1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンではDCMを使用した。またFT-IRを用いて気相の赤外スペクトルを観測した。

【結果・考察】はじめに1,4-ジエチニルベンゼンについて記す。Fig. 1に気相の紫外・可視吸収スペクトルを載せる。 S_1 状態への電子遷移が 35000 cm^{-1} から 37000 cm^{-1} の領域に吸光度 1.11×10^{-2} ほどの弱い吸収帯として現れている。0-0 バンドは 34246 cm^{-1} である。遷移モーメントは分子短軸方向で $A B_{2u}$ と考えられる。そこから 5000 cm^{-1} 高エネルギー側に

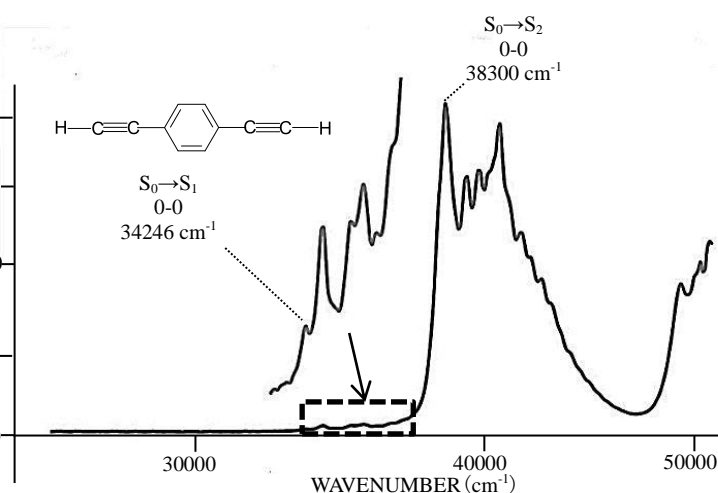


Fig. 1 気相の紫外・可視吸収スペクトル

S_2 状態の0-0バンドがあり、この状態への電子遷移は吸光度1.22ほどの強い吸収帯となっている。 \tilde{B}^1B_{1u} と考えられる。Fig. 2に $S_0 \rightarrow S_1$ の電子遷移領域のJet中における蛍光励起スペクトルを載せる。この分子は現在まで基準振動解析は行われていない。B3LYP/6-311G(d) レベルの量子化学計

算を行い、構造最適化と基準振動計算を行い、Mulliken 標記法に従い振動ナンバリングを行った。スペクトル中の振電遷移の帰属はその解析に基づいている。電子励起により大きな構造変化がある場合、変形方向に近い基準振動がプログレッションを形成し現れる。

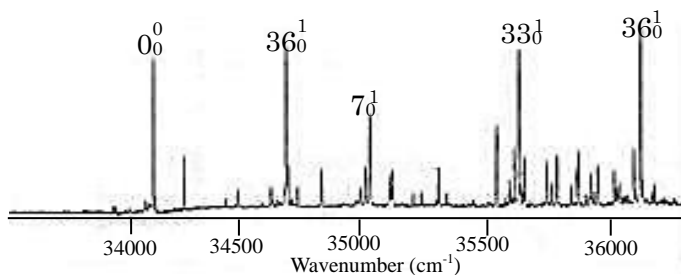


Fig. 2 Jet 中の蛍光励起スペクトル

このスペクトルを見る限り、36 振動および 33 振動が 0-0 バンドより強度が大きくその候補である。しかし高い量子準位まで伸びる長いプログレッションではない。これらの振動は b_{3g} 対称表現に属する。 S_1 、 S_2 状態の対称表現と考えると $B_{2u} \times B_{1u} = B_{3g}$ となる。これらは先に記した吸光度の大きな S_2 状態への電子遷移による振電相互作用により強度借款された振電遷移の可能性が高く、構造変化によるものとは考えられない。したがって、 S_1 状態と同様に直線状の構造は保たれていると考えられる。

次に 1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンについて記す。Fig. 3 に蛍光励起スペクトル(上)と One-Color (1+1) イオン化スペクトル(下)を載せる。0-0 バンドは 31 241 cm⁻¹ である。また、スペクトル全体で三重結合自体やベンゼン環と三重結合炭素の間の単結合が伸縮する全対称振動が大きい

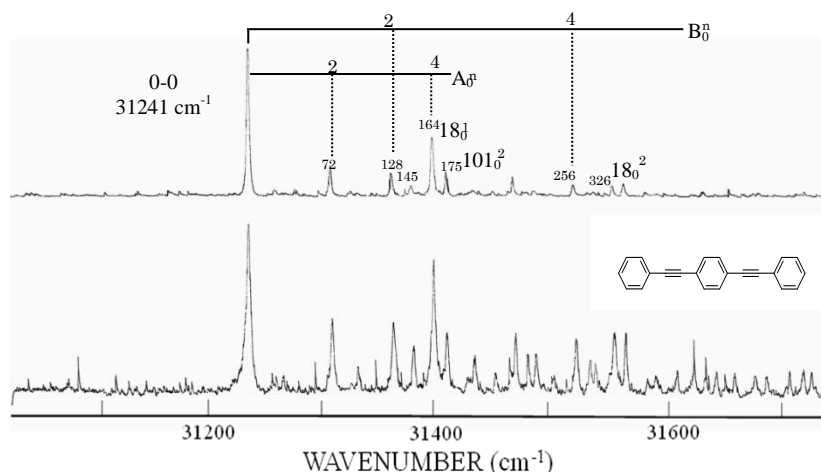


Fig. 3 蛍光励起スペクトルと One-Color (1+1)イオン化スペクトル

な強度で現れている。この事実はこれらの結合の時数が増加していることを示している。すなわち、三重結合および単結合がともに二重結合的になっているものと推定される。したがって、電子励起により分子全体の長軸方向への π 電子共役は増強していると考えられる。下のイオン化スペクトルは遷移が飽和しており、弱いピークが強調されて現れている。したがって、遷移強度を議論する際には上の蛍光励起スペクトルの方が適切である。このスペクトルを見ると、0-0 バンドよりも強度の強いピークはない。前の分子と同様に分子点群を崩すような大きな分子構造の変化はないと考えられる。この中で 18 振動が比較的大きな強度で現れ、4 量子準位まで現れている。この振動は、三重結合を含む分子長軸方向への全対称伸縮振動である。基底電子状態での振動数は 165 cm⁻¹ で、ここで観測された S_1 電子状態の振動数 164 cm⁻¹ とほとんど変わっていない。この事実と Franck-Condon パターンを考えると、前の分子と同様に三重結合および単結合がともに二重結合的になっているものと推定される。また、このスペクトルで A と B であらわしたのはこの分子の out-of-phase と in phase のねじれ運動である。振動数が異なるのはそれぞれの運動で回転定数が異なるからであり、最大振幅での構造は同じになるからポテンシャル障壁は同一の値となる。振動数から推定すると 2 100 cm⁻¹ 程度になる。この値は基底電子状態と比較すると 6 倍ほどであり、電子励起により π 電子共役が強くなっていることを示している。