

三重項状態アセナフテンの赤外吸収スペクトル

農工大院・BASE

○熊倉健太, 赤井伸行, 中田宗隆

Infrared Spectrum of Acenaphthene in the T_1 state

○Takehiro Kumakura, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

Graduate School of BASE, Tokyo University of Agriculture and Technology

【Abstract】

Photo-excited transient species of acenaphthene produced during UV irradiation was studied by low-temperature matrix-isolation Fourier-transform infrared (IR) spectroscopy. To identify the transient species, the density-functional-theory method was used to optimize the geometrical structure and to estimate the IR spectral pattern of the T_1 state. By a comparison of the observed IR spectrum with the predicted spectral pattern, the observed photo-excited transient species was identified as the T_1 state of acenaphthene. The obtained IR spectrum and optimized geometry of acenaphthene in the T_1 state are compared with the previously reported ones of naphthalene, which is the framework of acenaphthene.

【序】

分子の振動スペクトルは、電子励起されると幾何学的構造が変化して、基底状態の振動スペクトルから大きく変化する。光反応と密接に関わっている T_1 状態の振動スペクトルは幾何学的構造や電子分布の情報を得ることができるので、多くの研究がなされている。たとえば、時間分解ラマンスペクトルでは、 S_0 状態で 1665 cm^{-1} に現れていたベンゾキノンのC=O伸縮の振動モードが、 T_1 状態で 1222 cm^{-1} へと大きくシフトした。これは最低電子励起三重項(T_1)状態ではC=O結合が単結合性を有し、電子基底(S_0)状態よりも結合距離が長くなると仮定することによって説明された[1,2]。しかし、パルスレーザーを用いた時間分解ラマン分光法や時間分解赤外分光法では、強度の強い振動モード以外の電子励起状態の振動スペクトル測定は難しい。

一方、我々は低温貴ガスマトリックス単離法を用いて、 T_1 状態のナフタレンや2,3-ジシアノナフタレンなどの赤外吸収スペクトルを報告してきた[3,4]。マトリックス単離法を用いることによって、 T_1 状態の寿命が延びるだけでなく、周囲の溶媒等との相互作用のないバンド幅の狭いスペクトルを広い領域で測定することが可能である。また、低温マトリックス単離した分子の T_1 状態のスペクトルは S_0 状態と同様に密度汎関数理論(DFT)計算による計算スペクトルパターンと一致がよい。本研究では、ナフタレン骨格をもつアセナフテン(Fig. 1)の T_1 状態の赤外吸収スペクトルを測定したので報告する。

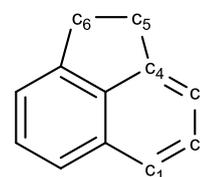


Fig. 1. Numbering of atoms in acenaphthene

【実験】

高真空下で、室温で気化させたアセナフテンをアルゴンガスで希釈し、約 12 K まで冷却した CsI 基板上に 90 分かけて吹き付け、マトリックス単離試料を作成した。FT-IR (Jeol, JIR-7000) を用いて、試料に紫外光 ($\lambda > 275\text{ nm}$) を照射中および照射前後に赤外吸収スペクトルを測定した (分解能: 0.5 cm^{-1} , 積算回数: 100 回)。また、汎関数に B3LYP/6-31++G(d,p)を用いて、密度汎関数法(DFT)でアセナフテンの S_0 状態と T_1 状態の構造最適化および振動スペクトルパターンの計算を行った。

【結果・考察】

マトリックス単離試料に紫外光($\lambda > 275 \text{ nm}$)を照射した後に測定したスペクトルから、照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 2(a)に示す。スペクトル(a)では、下向きに反応物のアセナフテンのバンドが、上向きに光生成物のバンドが現れた。光生成物のバンドは既報のアセナフチレンの実測スペクトルと 2 cm^{-1} 以内で一致した[5]。

紫外光を照射した直後の約 10 秒間、試料から放射される黄緑色の発光を確認した。そこで、紫外光を照射しながら赤外吸収スペクトルを測定したところ、光励起過渡種の振動バンドを検出

できた。紫外光照射中から照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 2(b)に示す。また、アセナフテンの T_1 および S_0 状態の計算スペクトルパターンを Fig. 2(c)と(d)に示す(スケールリングファクター: 0.98)。スペクトル(b)の下向きは、反応物である S_0 状態のアセナフテンのバンドである。一方、スペクトル(b)の上向きには、スペクトル(a)では確認できなかった励起過渡種のバンドが現れている。アセナフテンの T_1 状態の計算スペクトルパターン(c)は実測のスペクトル(b)の光励起過渡種の振動バンドを再現することができた。625 と 795 cm^{-1} を環の変角振動、684 cm^{-1} を C-H 面外変角振動、906、982、1389、1419 cm^{-1} を環の伸縮振動、1439 と 1444 cm^{-1} を C-H 面内変角振動に帰属した。これらのバンドの振動数はスケールリング後の計算値と 14 cm^{-1} 以内で一致する。

ナフタレンでは、 S_0 状態で 784 cm^{-1} に現れた最も強度の強い C-H 面外変角振動が T_1 状態では 683 cm^{-1} へと約 100 cm^{-1} 低波数側にシフトしたと報告されている[3]。アセナフテンでも同様に、 S_0 状態で 783 cm^{-1} に現れていた最も強度の強い C-H 面外変角振動が、 T_1 状態では 684 cm^{-1} へと約 100 cm^{-1} 低波数側にシフトした。このようなスペクトル変化の類似性から、アセナフテンの S_0 状態と T_1 状態間の構造変化はナフタレン骨格に基づくものと推定される。計算では、アセナフテンのナフタレン環の C1-C2 と C3-C4 の結合距離は、 S_0 状態よりも T_1 状態のほうがそれぞれ 0.06、0.07 Å長くなり、一方、C2-C3 間の結合距離は 0.05 Å短くなった。つまり、C2-C3 結合は電子密度が大きくなって二重結合性が大きくなったと思われる。一方、アセナフテンの五員環部分の C4-C5 と C5-C6 の結合距離の変化は 0.01 Å以下であり、ナフタレン環の部分の結合距離の変化に比べて小さかった。したがって、アセナフテンの S_0 状態から T_1 状態への構造変化では、ナフタレン環の部分に比べて五員環部分の変化はほとんどないことが分かった。

【参考文献】

- [1] T. Tahara et al., *J. Phys. Chem.* **91**, 5875 (1987).
- [2] T. Tahara et al., *Chem. Phys. Lett.* **152**, 135 (1988).
- [3] S. Kudoh et al., *J. Mol. Struct.*, **475**, 253 (1999).
- [4] N. Akai et al., *Chem. Phys. Lett.* **392**, 480 (2004).
- [5] J. Banisaukas et al., *J. Phys. Chem. A* **107**, 782 (2003).

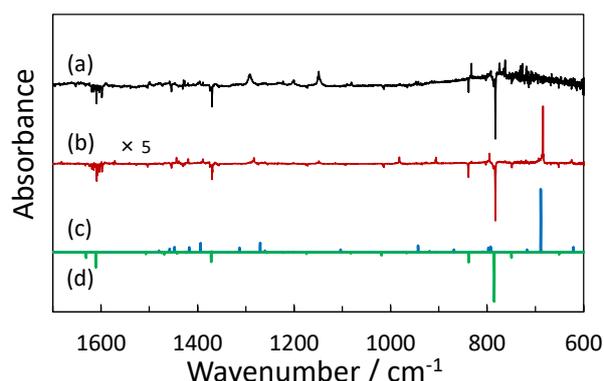


Fig. 2. (a) Difference spectrum between spectra measured after and before irradiation; (b) Difference spectrum between spectra measured during and before UV irradiation; (c) and (d) Calculated spectral patterns of T_1 and S_0 states for acenaphthene.