

3P013

電子励起フレキシブル 1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンの分子構造と基準振動

¹日大院工, ²日大工

○山本改¹, 奥山克彦²

The Molecular Structure of Electronically-Excited Flexible 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene

○Osamu Yamamoto¹, Katsuhiko Okuyama²

¹Graduate School of Engineering, Nihon University, Japan

²Department of Applied Chemistry, Tohoku University, Japan

【Abstract】 There are some molecules. One of its normal modes gets flexible upon the electronic excitation. 1,2,4,5-tetrafluorobenzene is one of such molecules. Drastic decrease in frequency of the butterfly mode occurred upon the excitation and its equilibrium structure was non-planar. Firstly, we determine the equilibrium butterfly angle of $171.3 \pm 1.2^\circ$ from the quantitative analysis of the butterfly coordinate. Next, we search a mode lowering in frequency other than the butterfly mode on the basis of idea that a similar electronic mechanism should make the frequency of other mode decrease. Detailed analysis on the single-vibronic-level disperse fluorescence gives us possibility that 10b mode is one of some candidates.

【序】 電子励起されることにより、基準振動のひとつが柔らかくなり大振幅な運動をはじめめる分子がある。報告例は決して多くないものの、それら一つひとつには分子科学的考察が行われ、分子の新たな姿を提供してくれている。1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンもそのひとつである[1]。ベンゼンのフッ素多置換誘導体の第一吸収帯への電子遷移は、フッ素が3個までは通常のベンゼン誘導体と同様であるが、4つ以上となると変になる。ペンタフルオロやヘキサフルオロベンゼンでは蛍光は発するものの、超音速分子流中であっても離散的な振電構造は示さず、ブロードな吸収帯を示す。1,2,4,5誘導体はこれら一連の境界を形成するように低振動数で不規則な振動数間隔をもつプログレッションが多く重なった振動構造を示す。

単一振電準位 (SVL: Single Vibronic Level) 蛍光分光法と振動解析の結果、Lord の標記で 11 番, 通称 Butterfly 運動が、電子励起されることで極端にやわらかくなり、平衡構造はベンゼン環平面が折れ曲がった、あたかも蝶が花の上で羽を休めるような、構造 (Fig. 1) であることが

明らかになった[1]。そしてその原因として、通常高いエネルギー位置にある CF 結合の σ 電子が反結合性軌道に励起された電子状態が、4つのフッ素の影響で低下し、最低励起一重項電子状態と振電相互作用した結果であると解釈されている。このような状況のもと、本研究で、我々は以下の二つの試みを行っている。

(A) ハミルトニアン演算子における運動エネルギー標記を、大振幅を想定した座標

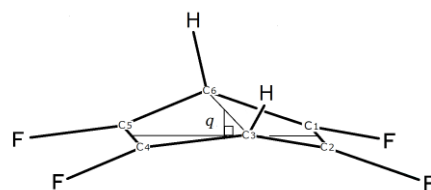


Fig. 1. Equilibrium structure and butterfly motion in the excited electronic state of 1,2,4,5-tetrafluorobenzene.

依存のものとし、さらに定量的に扱うことでポテンシャル極小位置すなわち Butterfly 角を求めること。

(B) Butterfly 運動の発生が反結合性 σ^* 電子状態のエネルギー的低下であるならば、他の基準振動で同様な振る舞い、または兆候が見い出されるのではないかと考え、この領域の振電遷移を詳細に再検証した。

(A) について、1988 年に Reading 大学(英国)の Michael Hollas らのグループが、常温気相紫外吸収スペクトルの 0-0 遷移領域を高分解能測定し、回転輪郭解析を行い、 $169 \pm 4^\circ$ と報告している[2]。解析誤差が大きいことと、異なるアプローチで検証する価値を考えて、敢えて試みた。(B) については、電子励起により大きな振動数変化があるとか、平衡位置の変化があれば、基音振動は現れなくとも、偶量子のプログレッションは現れると考えられ、それを検証することを目的としている。

【結果と考察】 この運動が見いだされた当初、ハミルトニアン演算子は座標依存のない換算質量を用いた相対座標を用い、振動数の合わせ込みを目的としたポテンシャル解析をしていた。二極小ポテンシャルは得られるものの極小位置は求められなかった。今回、Butterfly 座標を Fig. 1 の q とすることで、大振幅運動を想定した絶対座標を組み上げることに成功し、極小位置すなわち Butterfly 角を $171.3 \pm 1.2^\circ$ と求めることができた。次に (B) については、当初観測されていた蛍光励起スペクトルを、遷移強度の小さい遷移を含め再検討し、 $0 + 330 \text{ cm}^{-1}$ の遷移に注目した。この遷移はもともと Lord 標記で $9a_1^1 11_2^0$ と帰属されていたが、 0_0^0 から始まる 11^{2n} のプログレッションと比べて、この遷移だけが突出していること、この遷移から始まる新たな 11^{2n} プログレッションが認められることから、他の遷移が重なっていると判断した。Fig. 2 はこの準位を励起した SVL 蛍光分光スペクトルである。 $9a_n^1$ と 1_n^0 のプログレッションが現れている。 11_{2n}^2 のプログレッションは見えないが、これは強度分布シミュレーションから納得できる。不可思議な点はこのスペクトルが、一見して、ここで示したとおり既知の振電遷移ですべて説明されてしまう点である。重なっている遷移が見えないことである。しかし、よく見ると $9a_n^1$ プログレッションの 2 量子準位 ($0 - 551 \text{ cm}^{-1}$) の強度が突出している。 $0 - 1301 \text{ cm}^{-1}$ と $0 - 2050 \text{ cm}^{-1}$ でも見られる。遷移の重なりという偶然が二回起こることはこころ苦しいが、現時点ではそのように解釈している。振動数から考えて 10b モードと考えられる。電子励起による振動数の低下を Table にまとめた。

Table Frequency reduction upon the excitation

	$S_0 \longrightarrow S_1$	低下率	構造変化
10b	551 cm^{-1} 330 cm^{-1}	60 %	なし
Butterfly	338 cm^{-1} 57 cm^{-1}	15 %	あり
9a	273 cm^{-1} 268 cm^{-1}	98 %	なし
1	751 cm^{-1} 730 cm^{-1}	97 %	なし

【参考文献】 [1] K. Okuyama, T. Kakinuma, M. Fujii, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3948 (1986). [2] J. M. Hollas, M. Z. Hussein, *Chem. Phys.*, **124**, 297 (1988).

$0 + 330 \text{ cm}^{-1} \text{ exc.}$

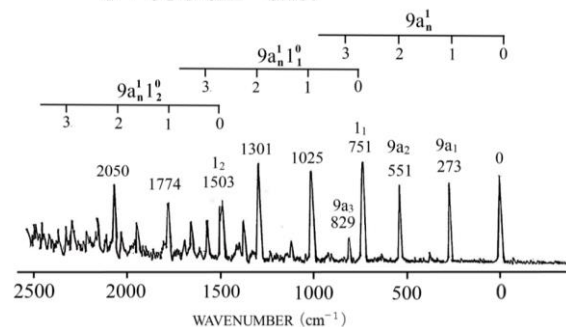


Fig. 2. SVL dispersed fluorescence spectrum obtained by the excitation of $0 + 330 \text{ cm}^{-1}$ level