

電子励起トランの分子構造

¹日大院工, ²日大工
○久保園尚樹¹, 奥山克彦²

The Molecular Structure of Electronically Excited Toluene

○Naoki Kubozono¹, Katsuhiko Okuyama²

¹ Graduate School of Engineering, Nihon University, Japan

² College of Engineering, Nihon University, Japan

【Abstract】 In a first absorption band of toluene (diphenylacetylene) in a vapor phase there are low-lying three π - π^* electronic states. We discussed the mol. structure of these states. First is $^1B_{1u}$ state forming the first absorption band with the transition moment along the long molecular axis, of which 0-0 transition was measured at $35\,248\text{ cm}^{-1}$. Second is $^1B_{2u}$ state with the small oscillator strength, of which vibronic transitions appear with the intensity borrowing from the $^1B_{1u}$ state. Third is the two-photon allowed $^1B_{3g}$ of which 0-0 transition was measured at $34\,960\text{ cm}^{-1}$. The key point to determine the mol. structure of $^1B_{1u}$ state is the assignment of $0 + 341\text{ cm}^{-1}$ A band, which has higher intensity than the 0-0 transition and forms a progression. The single-vibronic-level fluorescence spectra excited at A level is quite similar that excited at 0 level, but showing slightly difference with respect to the appearance of the second quanta of 59th vibration. This mode is the in-plane *trans* bending. We conclude the C_{2h} molecular structure. For the $^1B_{2u}$ state D. W. Pratt, et al. reported the D_{2h} structure from the high-resolution rotational spectrum in the vibronic band. The molecular structure of the $^1B_{3g}$ state is estimated to be D_{2h} from the vibronic structure.

【序】 芳香族分子の可視・紫外領域に広がる第一吸収帯, それを構成する電子状態はいくつかの重要な意味において分光学的研究の対象とする価値がある。我々は二つのベンゼン環が三重結合で結ばれたトランについて, 気相の第一吸収帯を構成する三つの電子状態に注目している。ひとつは最も大きな振動子強度をもち分子長軸方向に遷移モーメントのある $^1B_{1u}$ 状態, この電子状態の 0-0 遷移は $35\,248\text{ cm}^{-1}$ にあり, ねじれ運動 2 量子準位は 95 cm^{-1} を示す。二つ目は, わずかに低いエネルギー領域にあり, 振動子強度の小さい $^1B_{2u}$ 状態, これへの振電遷移は, $^1B_{1u}$ 状態への電子遷移からの強度借款から現れる振電相互作用によるものだけであり, 1 光子許容であるが 0-0 遷移は現れない。三つの電子状態では遷移エネルギーが最も低く, その意味で最低励起一重項状態であり, 蛍光遷移の始状態といえる。ねじれ運動の 2 量子準位は 85 cm^{-1} を示す。最後は二光子許容の電子状態で, $34\,960\text{ cm}^{-1}$ に明瞭な 0-0 遷移を示す。この電子状態はマトリクス中でも観測されており, 対称表現帰属に関して 1A_g なのか $^1B_{3g}$ であるのかながら議論はあったが, 2006 年に尾形らにより円偏光二光子スペクトルが観測され, その強度比から後者と帰属されている。ねじれ運動 2 量子準位の振動数は 78 cm^{-1} である。

先ほどから記しているねじれ運動は大振幅運動であり, 三重結合を通した二つのベンゼン環の間で起こっている。この運動のポテンシャル関数は, 安定分子構造に対応

する平面配向で最小になり，垂直配向で最大になる。二つのベンゼン環の間の π 電子共役もこれら二つの配向で最小および最大となり，ポテンシャルが分光的に求められれば， π 電子共役の強さを定量していることになる。基底電子状態 1A_g ではねじれ運動 2 量子準位の振動数は 34 cm^{-1} に観測され，二つの配向のエネルギー差は 202 cm^{-1} と求められている。従って，ねじれ運動の 2 量子準位振動数は電子状態を特性する意味があり，そのような理由から前段落で記している。

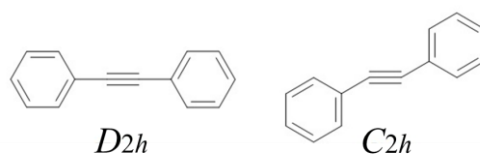


Fig. 1 The structure of D_{2h} and C_{2h}

【実験】超音速分子流レーザー分光法を用いている。試料は東京化成より購入し，十分な蒸気圧を得るため試料室内で 120°C まで加熱し，測定を行っている。

【結果・考察】これらの電子状態における分子構造も，電子状態を特性する目安になる。アセチレンの最低励起一重項状態は，Rennar-Teller 相互作用により曲がっていることが知られており，この特性が含まれるならばトランの電子状態のいずれかも同様な屈曲が現れるかもしれない。このような予測は量子化学計算の得意なところであると考えられるが，計算方法と基底関数の適切な選択と多くの CPU 時間を費やせば可能と考えられる。しかし，実験的な検証データは重要である。電子励起分子の分光的構造決定には，ジェット冷却された状態での高分解能電子スペクトルの観測が常套手段である。トランにおいては 2001 年に D. W. Pratt らにより報告されている。それによると ${}^1B_{2u}$ 電子状態では，明瞭な回転構造が観測され，屈曲のない基底状態と同じ D_{2h} 構造 (Fig. 1 左) であり，分子定数も報告されている。しかし，大きな吸収帯を形成している ${}^1B_{1u}$ 電子状態については，エネルギー的に下にある ${}^1B_{2u}$ 電子状態からの摂動で回転準位が乱れ解析できなかつたとのことである。このような状況のもと，我々は振電遷移の的確な帰属と定量的 Franck-Condon 因子の評価を行うことにより， ${}^1B_{1u}$ 電子状態の分子構造の導出を試みた。

Fig.2 はトランの常温気相の吸収スペクトル (a) と超音速分子流中の蛍光励起スペクトル (b) である。これらのスペクトルにおいて構造変形を示す未帰属の振電遷移は $0+351\text{ cm}^{-1}$ の A 遷移である。吸収スペクトルでは 0-0 遷移より吸光度があり，2 量子準位もわずかな肩として認められる。蛍光励起スペクトルでは蛍光量子収率の低下から正確な強度を見積もることは出来ないが，0-0 遷移に次ぐ強度を示している。単一振電準位蛍光分光スペクトルでは，ゼロ準位励起とほぼ同じ振動構造を示し，帰属につながる積極的な証拠は得られなかったが，59 番振動の 2 量子がわずかに現れていた。この振動は面内 *trans* 変角振動であり，この帰属を確かめられれば Fig. 1 左の C_{2h} 構造に変形しているものと考えられる。対称中心を保持しており，交互禁制則も満たしている。Franck-Condon 因子評価による変形量の導出は討論会当日に発表したい。

【参考文献】

- [1] K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 1711-1716.
 [2] D. R. Borst, S. G. Chou, and D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.*, 2001 **343**, 289-295,

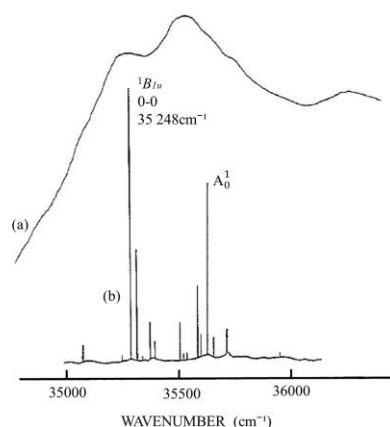


Fig. 2 Absorption(a) and the fluorescence excitation spectra(b) of tolane