

ビフェニレン $^1B_{2g}$ 最低励起状態における分子変形

(日大院工) ○飯田 喜之、奥山 克彦、沼田 靖、鈴木 敢

【序 論】2 つまたはそれ以上の π 電子系発色団が架橋された化合物は、 π 電子共役のため特異な発光特性や電子励起による大きな構造変化を示すものが多く存在する。そのような理由から、分光学的にも光化学的にも興味ある研究対象である。我々の研究対象であるビフェニレンも同様の π 電子共役系分子のひとつであるが、特にこの分子は他の分子と異なり S_1 状態としては特異な *Gerade* 対称表現を示すことから、分子軌道や分子分光学の見地から多くの研究者から注目されてきた。しかし、分子特性を明らかにする有用な手法のひとつである Jet 分光法を用いた分光研究の報告は、米国物理協会誌への *proceedings* が唯一報告されているだけである⁽¹⁾。これは極めて異例である。Jet 分光法による報告がない理由は、この分子の特性である蛍光量子収率が 3.3×10^{-4} と極めて低いことや、 S_1 状態が 1 光子遷移禁制であることなどが考えられる。しかし昨年我々のグループは、あえて Jet 分光法を用いた電子スペクトルの測定を試みることで、この分子の S_1 状態の対称表現が従来指摘されていた $^1B_{3g}$ ではなくて $^1B_{2g}$ であることを明らかにし口頭発表を行った⁽²⁾。今年、測定方法を改良し SN 比のより高い単一振電準位(SVL)蛍光スペクトルを観測し、昨年報告した結果を検証し、Franck-Condon 因子を評価することで、この分子の電子励起による分子変形の方法と量を特定したことを報告する。

【実 験】実験は超音速分子流(Jet)レーザー分光法を用い、その中でも蛍光励起分光法及び SVL 蛍光分光法、多光子イオン化(MPI)分光法を主に用いている。ビフェニレンは ACRÖS 社製のものを使用した。明瞭なシグナル強度を得るためには、サンプルを加熱し十分な蒸気圧を得る必要がある。しかしビフェニレンは、 140°C で熱分解するため、この温度が実験条件の上限となる。この点もこの分子の分光研究を妨げてきた一因である。ビフェニレンを上限温度まで加熱し、He キャリアーガスに混入した。

【結果・考察】本予稿に記載していないが、昨年蛍光励起法による電子スペクトルを報告してきた。我々は、 26188cm^{-1} に False Origin を観測し、この False Origin を起点として、約 400cm^{-1} 間隔の低振動プログレッションが付随していることなどを明らかにしてきた。この振動は単環ベンゼン誘導体にはないビフェニレンに特有の振動であり、 S_1 状態の分子構造が、この基準振動方向に変形していることを示していた。

我々は、今回ビフェニレンの S_0 - S_1 電子遷移における分子変形の方法と変形量を求めるために、再度より SN 比の高い単一振電準位(SVL)蛍光分光スペクトルを測定した(Fig.1)。A が False Origin 26188cm^{-1} の準位励起、B がそこから $+407\text{cm}^{-1}$ 高エネルギー側のプログレッション 1 量子準位を励起して得られたスペクトルである。

この分子に関し S_0 状態の分光学的研究は、Ar Matrix 中での FTIR スペクトルの測定とその解析がある⁽³⁾。その報告は測定したスペクトルをもとに、 S_0 状態における基準振動を Gaussian94 を用い、基準振動の帰属を行っている。

Fig.1 に示した 2 つのスペクトルを見ると、これら両者のスペクトルには、約 406cm^{-1} 間隔をもつ長いプログレッションが現われている。A のスペクトルでは、3 量子準位まで、B のスペクトルでは 6 量子準位まで現われている。このプログレッションは、ビフェニレンの電子遷移による分子構造の変形方向を示しているものと考えられる。この振動は、全対称振動 a_g ならば基音振動数が 407cm^{-1} 。非全対称振動ならば、その半分の 203cm^{-1} ということになる。Ref.2 の帰属をもとに近い値を選び出してみると、 392cm^{-1} の a_g 振動 10 と 210cm^{-1} の b_{2u} 振動 9 が候補となった。次に我々の研究室で Gaussian 98 を立ち上げ、これら 2 つの振動について振幅方向の検証を行った。その結果、2 つのベンゼン環の伸縮に関わる振動は、 a_g 振動 10 の方である事が明らかになった。この振動の振幅方向を、Fig.2 に示す。すなわちビフェニレンは、 $S_0 \rightarrow S_1$ 電子励起によ

り a_g 振動 10 方向に分子変形していることが明らかになった。

次に観測された a_g 振動 10 のプログレッションを基に、その強度分布から電子励起による分子構造の変形量の計算を行った。このスペクトルにおいて、純粋な共鳴蛍光成分を調べた。その結果 3% が共鳴蛍光成分であり、97% が散乱光であることがわかった。従って 3% の共鳴蛍光が、 10_0 準位への蛍光成分となる。この結果を基に $S_0 \rightarrow S_1$ 電子遷移による分子変形が認められる 10 振動のプログレッションに対し、適正な強度分布を求めた。その結果、 10_0 準位への強度(共鳴蛍光成分)を 1.00 とすると 10_1 量子、 10_2 量子、 10_3 量子準位への強度はそれぞれ順に 2.33、1.39、0.98 という値となった。さらにこの強度分布を基に、電子励起による分子変形の量(δ)の推定を行った。 a_g 振動 10 の運動が調和振動子と考え、Franck-Condon 因子を求めた。その結果より、観測され

た強度分布を最もよく再現するような δ の値を求めた。その結果、 $\delta \sqrt{\frac{2\pi c \mu \nu''}{\hbar}} = 1.906$ のとき、

Table.1 や Fig.3 に示すような良好な結果を得ることができた。

先に示した Gaussian 98 による基準振動計算の際、振動 10 の換算質量は 6.687 amu と求められており、この値を代入すると、 $\delta = +0.21 \text{ \AA}$ という値が得られた。すなわちピフェニレンは、 $S_0 \rightarrow S_1$ に電子励起されると、Fig.2 に示した振動方向に対し、 $+0.21 \text{ \AA}$ 変形することが明らかにされた。

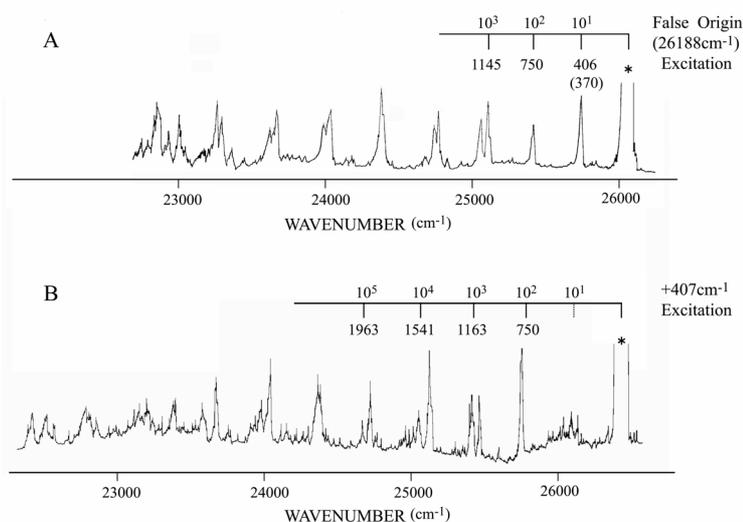


Fig.1 Jet冷却されたピフェニレンのSVL蛍光分光スペクトル

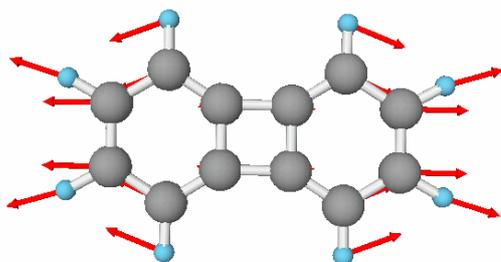


Fig.2 全対称(a_g)振動 10

quantum number	observed	calculated
10_0	1.00	1.00
10_1	2.33	1.82
10_2	1.39	1.65
10_3	0.98	1.00

Table.1 SVL蛍光分光スペクトルの強度分布シミュレーション

【参考文献】

- (1) R.Zimmermann, *AIP conference proceedings*, **388**, 399-402 (1997)
- (2) Yoshiyuki IIDA, Katsuhiko OKUYAMA, Yasushi NUMATA, Isamu SUZUKA, 2002 年度 分子総合討論会 2A07
- (3) I. Kautz, T. Koch, K. Malsch, G. Hohlneicher, *Theochem*, **417** (1997) 223

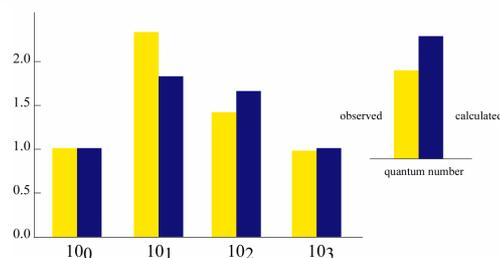


Fig.3 SVL蛍光分光スペクトルの強度分布シミュレーション