

1P149

## ジフェニルポリエン（二重結合数 $n = 1 \sim 7$ ）の蛍光と吸収スペクトルの フランク-コンドン因子解析

（広島大総合科学）伊藤 隆夫

**【序】**ポリエンの吸収スペクトルのフランク-コンドン因子解析の報告は数例あるが、発光の解析の報告例は皆無である。本研究ではポリエンの二重結合数  $n$  が1から7までの全トランス型ジフェニルポリエンの室温溶液中と77K 剛体中の蛍光と吸収スペクトルを測定し、それらのフランク-コンドン因子解析を行った。その結果、C-C と C=C 全対称伸縮振動の基底状態  $1A_g$  に対するディスプレイースメントは励起一重項  $2A_g$  状態では  $n$  が増えるほど大きくなるが、励起一重項  $1B_u$  状態では  $n$  が増えると若干減少することが分かった。

**【実験】**ジフェニルポリエン ( $n = 1 \sim 4$ ) は市販品を再結晶し、同 ( $n = 5 \sim 7$ ) は既報に従い合成したものを再結晶した。発光と励起スペクトルはホトマル電子冷却と波高分別器を備えた光子積算型の Spex-Jobin Yvon 分光光度計により測定した。溶媒からのラマン散乱光は測定したスペクトルから差し引いた。発光スペクトルは全て補正した。

**【解析と考察】**測定した全てのスペクトルを最小自乗法によりガウス型関数の和で再現し、

$$I(\nu) = I_0(\nu_0) \times \exp[-(\nu - \nu_0)^2 / \sigma^2] \quad (1)$$

波数  $\nu_0$  における振電帯の強度  $I_0(\nu_0)$  は(2)式の調和振動関数で記述されるものとした。

$$I_0(\nu_0) = \text{const.} \times \prod_i |\langle \phi_{i,m}(Q_{i,g}) | \phi_{i,m}(Q_{i,e}) \rangle|^2, \quad (2)$$

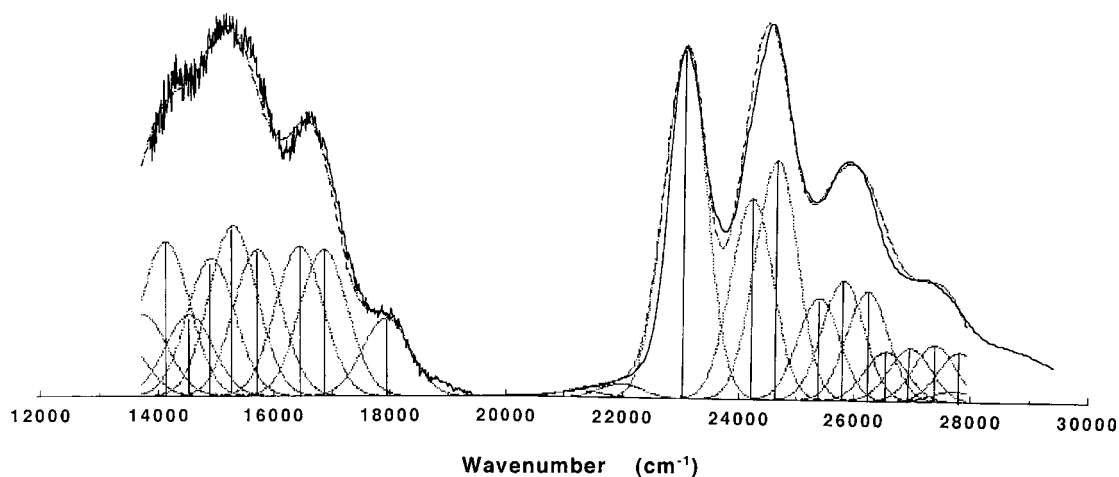
振動波動関数の重なり積分  $\langle \phi_{i,m}(Q_{i,g}) | \phi_{i,m}(Q_{i,e}) \rangle$  はマネバックの反復関係から計算したが、単純な一次元エルミート多項式の重なり積分との比較からもほぼ同様な結果が得られた。

**図1**に例として  $n = 6$  のジフェニルポリエンの室温溶液中の吸収と蛍光の実測スペクトルと計算したスペクトルを示した。この分子の場合、 $S_2$  ( $1B_u$ ) 蛍光が出現するため、 $S_2$  蛍光が  $S_2$  吸収スペクトルを0-0帯を中心軸として反転させたスペクトルと等価と見なして、これを実測したスペクトルから差し引いて  $S_1$  ( $2A_g$ ) 蛍光スペクトルのみを抽出した。

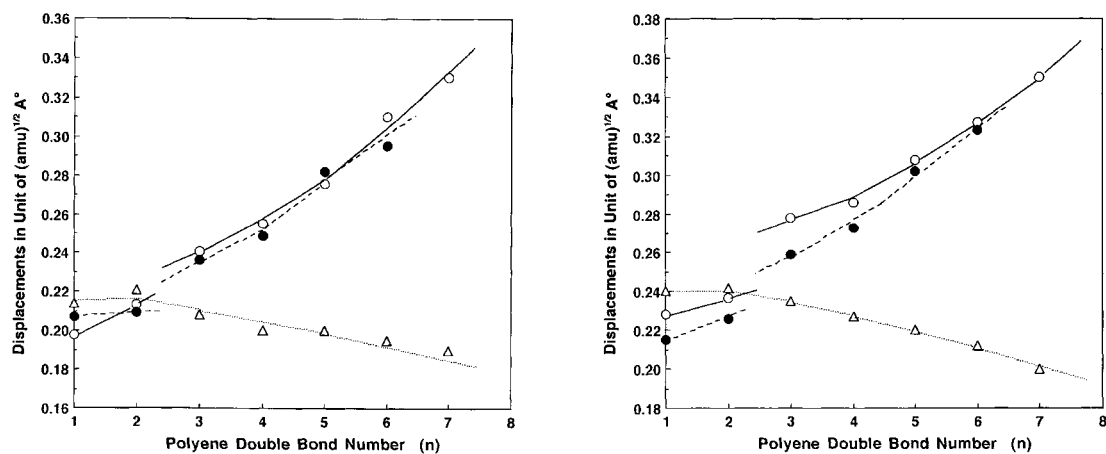
**図2**は基底状態に対する励起状態のC-CとC=C伸縮振動のディスプレイースメントを二重結合数  $n$  に対してプロットしたものである。 $1B_u$ の吸収スペクトルから得られた、ディスプレイースメントはC-CとC=C伸縮振動ともに  $n$ の増加と共に単調に若干減少するが、蛍光から得られたそれは  $n$ の増加と共に顕著に増加する。 $n = 1$ と2では吸収から求めたディスプレイースメントは蛍光から求めたものにほぼ一致する。これは吸収と蛍光に由来する電子状態が同一であることを示している。一方、蛍光から求めたディスプレイースメントは  $n = 2$ と3の間で不連続になる。これは  $n = 1, 2$ と  $n = 3$ の分子の発光状態が異なることを示している。すなわち、 $n = 1, 2$ の分子では発光状態は  $1B_u$ であるが、 $n = 3$ の分子では発光状態は  $2A_g$ である。これらディスプレイースメントの  $n$ に対する挙動の顕著な違いは励起状態の励起配置の違い、すなわち  $2A_g$ 状態は主に二電子励起配置で記述されるの

に対し、1 Bu 状態は主に一電子励起配置で記述されることに起因していると考えられる。

文献：T. Itoh, *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) XXXX. in press.



**Fig. 1** : Corrected  $S_1$  fluorescence (left) and absorption spectra (right) of diphenyldodecahexaene ( $n = 6$ ) in n-hexane at  $20^\circ\text{C}$  (solid-line spectra), the fitted fluorescence and absorption spectra (broken-line spectra), and Gaussians used for fitting (dotted-line curves). Gaussian amplitudes are indicated by sticks. The  $S_1$  fluorescence spectrum is obtained by subtracting the  $S_2$  fluorescence spectrum from the measured spectrum.



**Fig.2**: The C-C (left) and C=C (right) stretching mode displacements in unit of  $(\text{amu})^{1/2} \text{\AA}^\circ$  from Franck-Condon fits to the absorption and fluorescence spectra for diphenylpolyenes with  $n$  from 1 to 7. The plots indicated by open circles, closed circles and open triangles are obtained from Franck-Condon fits to the fluorescence at  $20^\circ\text{C}$ , fluorescence at  $77\text{ K}$  and absorption spectra at  $20^\circ\text{C}$ , respectively.