

## ポリフェニルアセチレン化合物 1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼンの電子スペクトル

(日本大学・工学部) ○阿部 康孝、奥山 克彦、沼田 靖、田中 誠一、武田 敏治

【序論】我々は電気伝導性有機化合物ポリフェニルアセチレン系化合物の研究を行ってきた。図1(a)のような構造をしている。大きな特徴として、電気伝導性に大きく関わる $\pi$ 電子共役を形成する $\pi$ 電子の数が、白川博士の発見したポリアセチレン系列と比べて5倍となっており、強い電気伝導性をもつことが期待されている。また、これらの化合物は一軸性であり、フレキシブルな大振幅ねじれ運動をもつことから、光励起により電子共役は大きくなり、さらに強い電気伝導性を得ることが期待できる。ねじれ運動と $\pi$ 電子共役

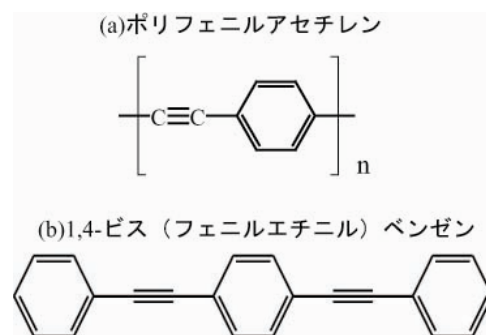


図1. 対象分子

および電気伝導性の関係を、この系列の基本単位であるトランで説明する。この分子は平面構造のとき、 $\pi$ 電子共役は最大となり、大きな電気伝導性が期待できる。一方、垂直にねじれると、 $\pi$ 電子共役は最小となり、電気伝導性は期待できない。そのエネルギー差すなわちポテンシャル障壁は、 $\pi$ 電子共役の目安になる。トランの場合、大振幅ねじれ運動の解析から分光学的に $202\text{ cm}^{-1}$ と求められている。さらに、光照射によって励起状態へ遷移するとこの値は約8~20倍になる。この性質は光スイッチング素子として利用できる可能性を示唆している。この一連の光物性はトランのみに留まらず、ポリフェニルアセチレン系化合物に共通のものと考えられる。

表題分子1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン(図1(b))について我々は昨年4月より研究を始めていた。しかし今年の2月、*J. Phys. Chem. A*にイギリスのダラム大学のStuart J. Greavesらがこの分子のCavity Ring-Down 分光法による直接吸収スペクトルを報告している。彼らは重水素置換体を含め研究を行っているが、振電遷移の帰属に関してかなり曖昧な部分を残している。これは単一振電準位(SVL)蛍光スペクトルを測定していないためであると考えられる。この分子の蒸気圧は極めて低いため、彼らは蛍光励起法や蛍光分光法を行えず、これらにかわり検出感度の高いCavity Ring-Down 分光法を行ったものと考えられる。しかし我々は $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱可能な高温の超音速分子流発生装置をもっており、これを使えば蛍光検出を主体とした分光法も観測できるものと考えられる。今回この部分を強調し報告を行う。

【実験】超音速分子流中で蛍光励起および、SVL蛍光スペクトルを観測した。後者はNalumi-750分光器を用い、スリット幅 $140\text{ }\mu\text{m}$ 、スペクトル分解能は $8\text{ cm}^{-1}$ である。

【結果と考察】図2に観測された蛍光励起スペクトルを示した。0-0 bandは $31211\text{ cm}^{-1}$ であった。Jet冷却により、各振電遷移は細く現れているが、回転温度が十分に冷却されておらず、低エネルギー側にテイルがみられる。Stuartらのスペクトルではさらにブロードであり、Sequenceなホットバンドがこの領域に多数存在し、彼らはその帰属も行わずに振動数差から基底状態のポテンシャルを求めている。図2には14本の振電遷移が認められるが、強度分布と振動数を考えると、これらは3種類の振動モードですべて説明できる。ひとつは最も低い振動数をもつ $0, 23, 39\text{ cm}^{-1}$ と

続く  $A_0^n$  と記したものでプログレッションを形成している。間隔が狭くなる方向の非調和的なものである。次が0、73、127、175  $\text{cm}^{-1}$ の間隔をもつ  $B_0^n$  と記したもので、これも同様な非調和的間隔をもっている。最後は  $0+164 \text{ cm}^{-1}$  の  $7_0^1$  である。他の振電遷移はこれらの結合音である。図3には  $0^0$  励起のSVL蛍光スペクトルを示した。

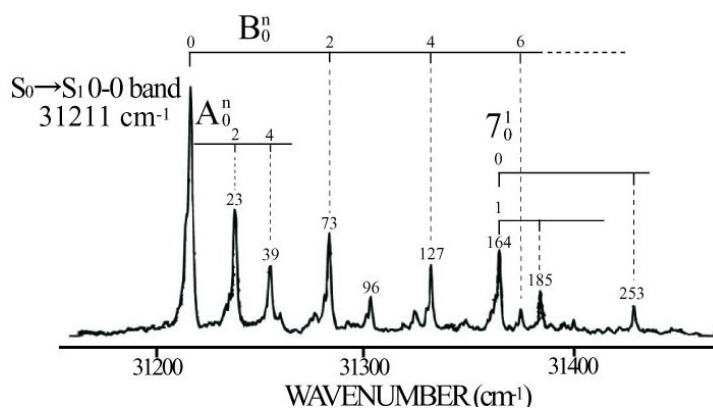


図2.  $S_0 \rightarrow S_1$  蛍光励起スペクトル

このスペクトルでも低エネルギー領域は、これら3つの振動モードで説明できる。2つのスペクトルは共に  $S_0$  と  $S_1$  状態のゼロ振動準位が遷移始状態となっていることから、典型的な鏡像関係が成立している。トランと比べ、この分子はフェニルエチニル基がひとつふえていることから2種類のねじれ運動、in phase と out-of-phase をもつ。前者のねじれ運動は両端のベンゼン環が同じ方向にねじれ、中央のベンゼン環が、逆方向にねじれるような運動である。一方、後者のねじれ運動は両端のベンゼン環がそれぞれ逆にねじれ、中央の

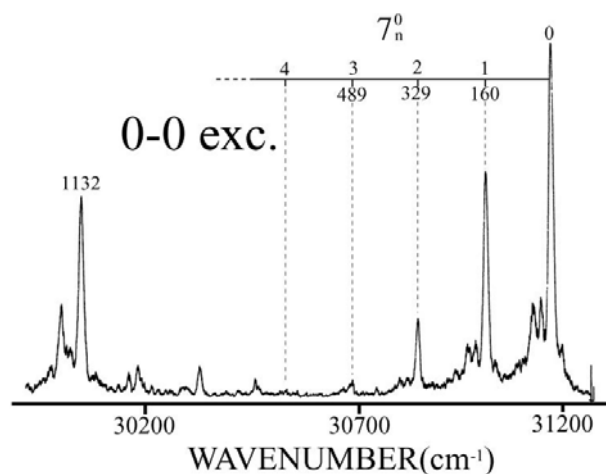


図3.  $0-0$  励起SVL蛍光スペクトル

ベンゼン環は動かない運動である。それぞれの対称表現は  $b_{2g}$  と  $a_u$  であり、共に非全対称振動である。運動形態を考えると、一般に in phase ねじれ運動の振動数は out-of-phase より低く現れることが多い。したがって、ここで観測された  $A_0^n$  プログレッションは in phase に、 $B_0^n$  が out-of-phase になる可能性が高い。量子数の増加に伴い、共に振動数間隔が小さくなるパターンは Fourier 型の周期的ポテンシャルの特徴と一致している。この暫定帰属の妥当性を示している。また、図3で out-of-phase ねじれ運動は  $27 \text{ cm}^{-1}$  に相当し、電子励起により振動数が3倍になっている。これもトランの分光研究の際に観測されたねじれ運動の振動数変化と一致している。これらの大振幅ねじれ運動の振動数予測に関しては、Gaussian 98 でいくつかの理論と多種類の基底関数で試みたが、収束する値は得られず振動数はバラバラであった。分子軸まわりの運動がやわらかすぎて、正確な分子力場計算ができていないためと考えられる。

7振動に関しては正確な予測ができていない。基底状態における振動数の観測値は  $160 \text{ cm}^{-1}$  であるが、B3LYP/6-311Gでの計算では  $158 \text{ cm}^{-1}$  となり、ほぼ等しい。この振動は面内の全対称振動で、両端のベンゼン環が伸縮する振動である。図2と図3をみると、電子励起による振動数の変化が小さい。しかし、SVL 蛍光では4量子まで観測されている。この事実はこの運動は電子励起によりポテンシャルの曲率（力の定数）を変化させずに極小値を変化させることを意味している。すなわち、電子励起により分子構造がこの振動方向に変形していることを示している。図3で現れている  $1132 \text{ cm}^{-1}$  の強い振電遷移は三重結合の伸縮振動である。