

# 特別講演 2A01 電子励起分子の分光学と量子化学計算

○ 奥山 克彦

日本大学 (〒963-8642 福島県郡山市田村町徳定字中河原1番地)

皆様も「街灯の下で鍵を探す男」のはなしはご存知でしょう。男に「何を探しているの?」と尋ねると「鍵だよ。落としたのは向こうの暗闇だけど、とりあえず明るい街灯の下を探している」と応える。古くはアラブに起源があるともいわれており、経済学でよく引き合いに出される話のこと。英語では“looking-for-keys-under-the-streetlight” joke というそうです。このジョークは分光学にも当てはまります。暗闇のひろがる地面はすべての分子物性であるのに、分光学者は文字通り光のある場所しか探していない・・・と。そして、量子化学計算はそんな暗闇に太陽のような大きなあかりを灯し、すべての地面をつまびらかにする画期的な方法とっていました・・・。

「電子励起分子の大振幅運動」。これが僕の 34 年間にわたる研究テーマです。分子内にフレキシブルな部分があると、その安定位置と柔らかさは原子間反発のような立体的因子と電子共役のような電子的因子の些細なバランスで定まります。ですから、電子状態が変わると鋭敏に変化し、その電子状態の性質を特定化することも可能になるはず。僕は超音速分子流レーザー分子分光法、その中でも特に単一振電準位 (Single-Vibronic-Level) 蛍光分光法、いわゆる SVL 蛍光、を駆使してこのテーマに挑戦し続けてきました。しかし、冒頭の「鍵を探す男」であった感は否めません。当日は、そんな僕がしてきたいくつかの報告を時間の許す限り、紹介させていただきます。ここでは最近発表した⑤について記させていただきます。

- ① 電子励起トルエン誘導体のメチル基内部回転運動
- ② トラン ( $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ ) の  $\pi$  電子共役はフェニルエチニル基 ( $-C\equiv C-C_6H_5$ ) をひとつ足したらどうなるのか
- ③ 二つの電子励起状態におけるフェニルアズレンの大振幅ねじれ運動
- ④ 電子励起 1,2,4,5-テトラフルオロベンゼンのバタフライ運動
- ⑤ イソインドリンの Puckering 運動と異性体ふたつの異性体のエネルギー差が波数 ( $cm^{-1}$ ) 精度で分光学的に求められることはきわめて稀です。イソインドリンはそのひとつです。図1の

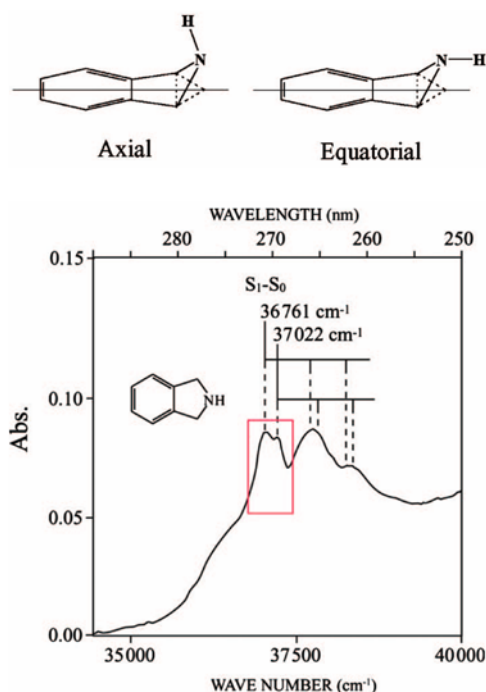


図1 立体配座異性体と気相 UV 吸収

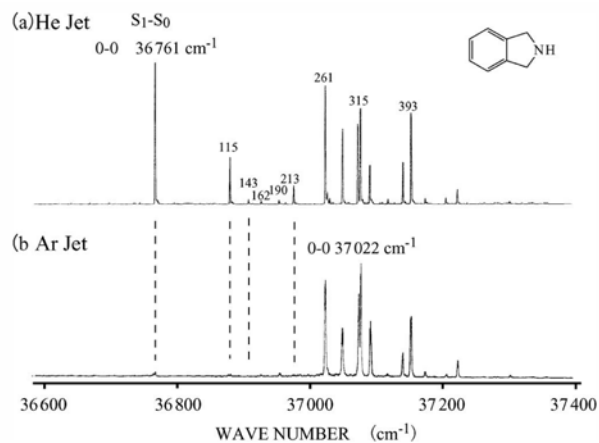


図2 超音速分子流中での蛍光励起スペクトル

ように、この分子は飽和5員環の先端部分が折れ曲がるフレキシブルな Puckering 運動をしていて、その座標の両側は Axial 体と Equatorial 体の立体配座異性体に対応します。最低励起一重項電子状態 ( $S_1$ ) への電子遷移領域における気相の UV 吸収スペクトルを測定すると、温度により変化するふたつのこぶが観測でき、超音速分子流中で蛍光励起スペクトルを測定すると図2のようになります。冷却効果の高い Ar を用いた分子流では、スペクトルの低エネルギー側が消失します。ここに現れている 116 本のすべてのピークに対し、SVL 蛍光スペクトルを測定し比較したところ、図3に示した  $0+213\text{ cm}^{-1}$  準位と  $0+261\text{ cm}^{-1}$  準位を励起したスペクトルは、振動数間隔および強度分布に関し、完全に同じスペクトルになりました（点線のピークはレーザー散乱光を含み、純粋な分子からの共鳴蛍光に重なっています）。この事実は、遷移エネルギーは異なるのに、同一の準位から蛍光を発していることとなります。この分子の Puckering 運動のポテンシャル曲線は、非対称なダブルミニマム型となり、ふたつのボトムはそれぞれの異性体に対応します。この形のポテンシャルにおける量子準位では、ボトム付近は異性体に振幅が局在する波動関数になり、エネルギーが上がり障壁より高い準位では、非局在性が進み、ふたつの異性体にまたがる振幅をもつ波動関数になります。これが共通準位 (Common Level) です。この分子の場合、異性体により遷移の始状態 ( $S_0$  状態) は異なるものの、 $S_1$  状態は障壁が低く、遷移終状態となった共通準位が Franck-Condon 的に遷移可能になったものと考えられます。すなわち、二つの遷移エネルギーの差、 $47.7 \pm 0.2\text{ cm}^{-1}$  がふたつの異性体のエネルギー差になります。その後、より詳しく調べたところ、このような遷移が新たに4組見出されました。それらの遷移エネルギー差はすべて  $47.7\text{ cm}^{-1}$  であり、低エネルギー側の遷移は Ar ジェットで消失しておりました。特性振動の観測から安定種は Axial 体でした。また、それぞれの異性体の 0-0 遷移エネルギーから  $S_1$  状態では  $213.7\text{ cm}^{-1}$  Equatorial 体が安定であることも分かりました。電子励起により安定異性体が入れ替わる分子は多くないです。下の TABLE にパソコンレベルですが様々な方法で計算された  $S_0$  状態の異性体エネルギー差を載せます。安定異性体はどの計算でも Axial 体でした。

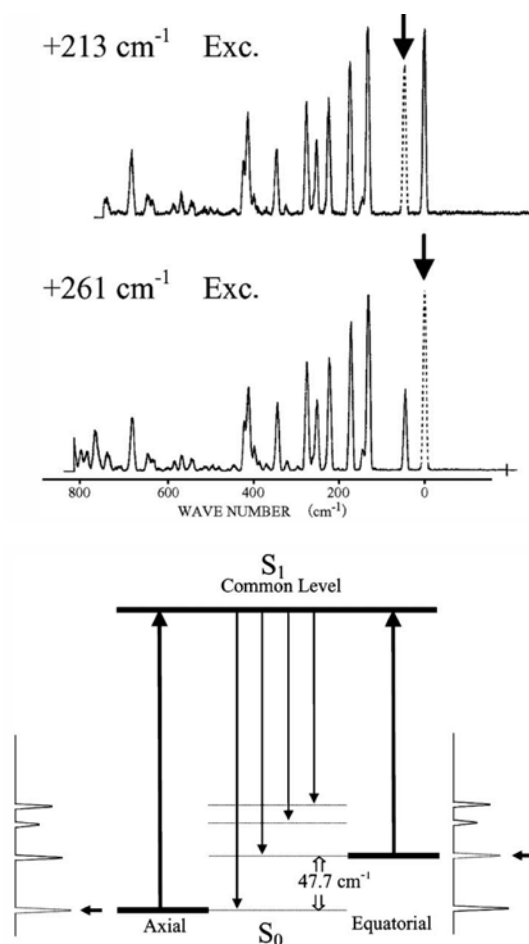


図3 SVL 蛍光スペクトルと遷移の模式図

TABLE II. Comparison of difference energy between axial and equatorial forms in the  $S_0$  state.

	Theory	B3LYP		MP2-FC	This work
		Basis set	6-31+G(d)	6-311+G(d)	
Absolute energy	Axial	-80 117 711.8 $\text{cm}^{-1}$	-80 132 778.6 $\text{cm}^{-1}$	-79 943 572.4 $\text{cm}^{-1}$	Stable
	Equatorial	-80 117 706.6 $\text{cm}^{-1}$	-80 132 775.0 $\text{cm}^{-1}$	-79 943 432.4 $\text{cm}^{-1}$	
Difference energy	Potential bottom	5.2 $\text{cm}^{-1}$	3.6 $\text{cm}^{-1}$	140.0 $\text{cm}^{-1}$	...
	Zero level	79.2 $\text{cm}^{-1}$	87.6 $\text{cm}^{-1}$	...	47.7 $\text{cm}^{-1}$