

Kekuléがベンゼン分子 (C_6H_6) の骨格は、炭素原子が正六角形に結合したものであるという仮説を提出したのは1865年である¹⁾。その後、この仮説が種々の実験によって支持され、所謂“薔の甲”の化学が発展して来た。ところが、約100年を経た1963年に、ベンゼンの最低励起三重項状態は剛性溶媒中で3回対称軸を持たないことが示された²⁾。即ち、ESRで調べてみたところ、スピン準位の縮退が完全に解けていたのである。ベンゼンの最低励起三重項状態 (T_1) は D_{6h} 対称群では ${}^3B_{1u}$ 状態であるが、この状態が擬ヤーン・テラー効果によって変形しやすいことは、この実験に先立って指摘されていた。ベンゼンの擬ヤーン・テラー効果に関しては、その後理論、実験の両面から徹底的に研究と尽された観があるが、その中で我々が注目した実験が一つある。それは、 T_1 への励起スペクトルの振動解析の実験で、擬ヤーン・テラー効果の引金とされている ν_8 という e_{2g} の振動が、基底状態に 1584 cm^{-1} であるのに T_1 では $239, 252\text{ cm}^{-1}$ に低下して分裂するという報告がある³⁾。このような大きな波数低下が起ることに、初めは半信半疑であったのだが、ベンゼンと似たような電子状態をもつトリフェニレンについてより精密な実験を行なってみたところ、同様の波数低下が起っていることが分かり、これらの分子の励起状態では振動を介した電子状態間の相互作用が意外に大きいと考えられるようになった。このような観点からいくつかの分子について実験を行なってきたので、ここでは α -ジクロロベンゼン (DCB) について現在迄に得られている結果の一部を紹介する。なお、トリフェニレンについてはすでに報文として発表してある⁴⁾。

図1にベンゼン(左端)とDCBの三重項状態のエネルギー準位を模式的に比較してある。上記のベンゼンの擬ヤーン・テラー効果は ${}^3B_{1u}$ と ${}^2E_{1u}$ の間で e_{2g} 振動を介して起る。DCBになると対称性が D_{2h} に低下するので、 E_{1u} は B_{1u} と B_{2u} に、 e_{2g} は a_g と b_{3g} に分かれ、相互作用は b_{3g} 振動を介して B_{1u} と B_{2u} 間で強いと考えられる。このことは、図2のりん光スペクトルで 1580 cm^{-1} に b_{3g} 振動が強く (0.0 バンドと同程度) 現われていることから支持される。(従来の 1580 cm^{-1} のバンドは a_g 振動に帰属されていたが、今回マイクロ波を用いた実験で b_{3g} が正しいことが判明した)

図1の右端にはスピン準位のゼロ磁場における分裂の様子がスケールを拡大して示してある。この分裂の大きさは約 0.15 cm^{-1} で、 $4\sim 5\text{ GHz}$ のマイクロ波の領域である。スピン準位 T_x, T_y, T_z のりん光への寄与(輻射遷移確率)はスピン軌道相互作用で決まるが、およそ1桁ずつ異なり、主としてりん光スペクトルの振動バンドの対称性によっても異なっている。ゼロ磁場での光検出磁気共鳴法(ODMR)によって、遷

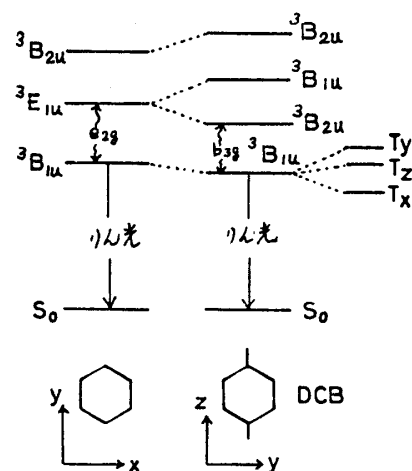


図 1

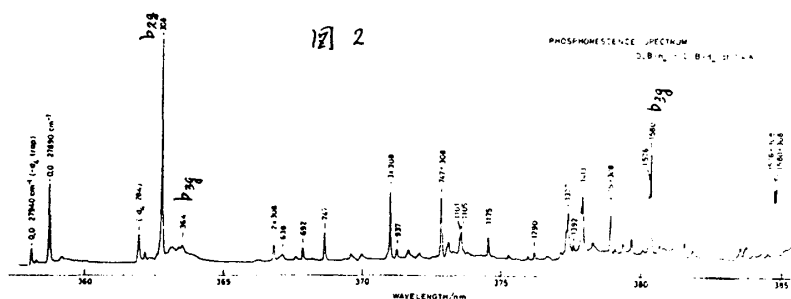


図 2

移動率 k_x^T , k_y^T , k_z^T の比を求めると、たとえば重水素化した DCB-d₄ の中に埋め込んだ DCB-h₄ の場合、0,0 バンドや a_g 振動バンドでは $k_x^T : k_y^T : k_z^T = 0.04 : 1 : 0.01$, b_{3g} バンドでは $k_x^T : k_y^T : k_z^T = 6.67 : 1 : 0.13$ である。このようなスピン準位による選択性を基にりん光スペクトルの振動解析を正確に行なうことができ、ODMR の方法は極めて便利である⁵⁾ (特に DCB では、 a_g と b_{3g} のバンドの偏光特性は同じなので、この方法で初めて区別がついた)。更にマイクロ波を巧みに用いると、各スピン準位からの発光スペクトルを分離して観測することもできる⁶⁾。一例として DCB-d₄ を π -キレン中に入れた系のスペクトルを図 3 に示す。ここには、 T_y 準位の発光以外の T_x, T_z 準位の発光と分離してあるが、 T_x 準位は殆ど寄与していないので、下側の図は本質的に T_z 準位のスペクトルと見做し得る。

このようにして、基底状態の振動準位への遷移に対するスピン準位の選択性があるとして、逆の過程即ち基底状態から三重項状態の各振動準位への遷移に対しては同じ選択規則が成立していると考え、励起スペクトルの振動解析を行なうことができる。

その実験の原理図と実験結果を図 4 に示す。励起光の波長を励起スペクトル (図 5) の適当な振動バンドに合わせて励起を行なうと、 a_g バンドの場合は T_y 準位が、 b_{3g} バンドの場合は T_z 準位が最も分布数が増大するから、これを適当なトラップ (ここには、DCB-d₄ 結晶を励起して結晶に埋め込んだ DCB-h₄ をトラップにしている) に移し、その発光の減衰を観測し、 T_y 準位の分布数が十分小さくなるのを待て、マイクロ波を照射して T_z から T_y に分布数を移す。トラップの発光の 0,0 バンドの強度は主として T_y 準位からの寄与であるから、 T_z にのみ分布してあれば、マイクロ波照射により T_y に移、これにより発光強度が大きく増加する。

即ち、励起に用いたバンドの b_{3g} であったことが判明する。図 4 に 451, 708 cm⁻¹ と記した場合である。0,0 バンド、659 cm⁻¹ バンドでは殆ど強度が増加せず、 T_z 準位の分布数が増えなかった一即ち a_g ことが分かる。

図 5 に $T_1 + S_0$ の励起スペクトルと、その各振動バンドを励起した時のマイクロ波照射

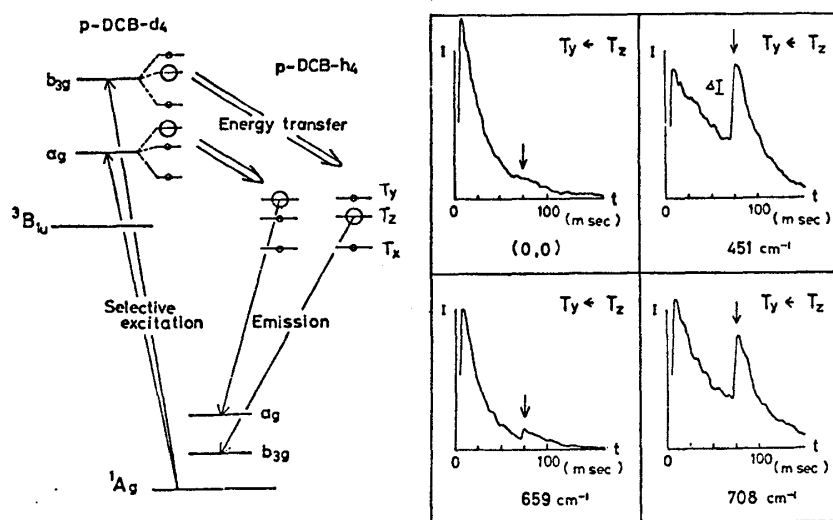
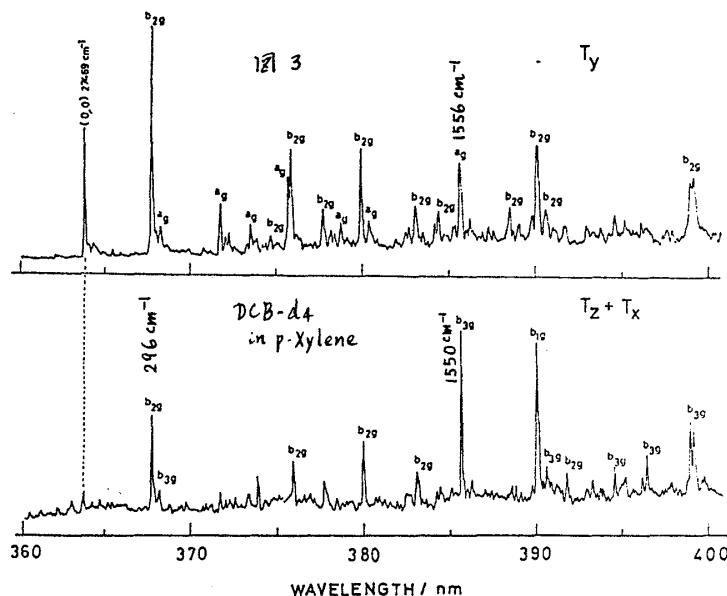


図 4

Sublevel selectivity of $T + S$ single vibronic level excitation

による強度変化 ΔI のプロットを示してある。 ΔI の大きい 303, 451, 708 cm^{-1} のバンドは b_{3g} 振動に同定できる (1118, 1526 cm^{-1} も b_{3g} 及び結合音に相当している)。以上のようにして、 T_1 励起状態の振動がいくつわかっている。そ

の結果を、りん光スペクトルおよびラマン・スペクトルの解析から得られた基底状態の振動と比較して表1に示す。まだ十分とは言えないが、かなりのことが分かって来た。本研究の目的に則して、 b_{3g} 振動に関して記せば、次のようになる。

(1) りん光スペクトルで、0.0

バンドと同程度の強度をもつ

ていた 1580 cm^{-1} の b_{3g} バンドは、励起スペクトルの対応する位置には現われていない。

(2) 励起状態での b_{3g} 振動は 303 cm^{-1} を別として、かなりの波数低下を示している。表1では基底状態の振動と並べてあるが、必ずしも対応がついている訳ではなく、強度の関係から見れば 451 cm^{-1} の振動が、基底状態の 1580 cm^{-1} に対応しているらしい。

これらのことから、DCBの T_1 状態では T_2 ($^3B_{2u}$) 状態とかなり強く相互作用して b_{3g} 方向のポテンシャルが歪んでいると考えられる。まだ結論の出せる段階ではないが、同様の実験を DCB- d_4 について行なうと、もうサレは、きりて来るものと考えている。

最近 DCB- d_4 に関して π -ジプロモベンゼンに埋め込んだ系で ESR や ENDOR, NQR 等の実験から、 T_1 状態の分子が歪んでいることが報告され、擬ヤーンテラ効果の可能性が議論されている⁷⁾。特に、NQR の実験によると、基底状態と励起状態の分子の形が異なっているらしいことが報告されているので、以上述べて来たことは、電子遷移に伴う原子の変位という点で、弱ハカップリングかも知れないが、本総合研究の目的の一部は満たしているのではないかとと思う。

- 1) F.A. Kekulé, Bull. soc. chim., 1 (1845) 58, Liebigs Ann., 137 (1866) 129.
- 2) M.S. de Groot and J.H. van der Waals, Mol. Phys., 6 (1963) 545.
- 3) D.M. Burland, G. Castro and G.W. Robinson, J. Chem. Phys., 52 (1970) 4100.
- 4) N. Nishi, K. Matsui, M. Kinoshita and J. Higuchi, Mol. Phys., 38 (1979) 1.
- 5) M. Kinoshita, N. Iwasaki and N. Nishi, Appl. Spectrosc. Rev., 17 (1981) 1.
- 6) E. Kanezaki, N. Nishi, M. Kinoshita, and K. Niimori, Chem. Phys. Lett., 29 (1974) 529.
- 7) C. von Borzyskowski, Chem. Phys. Lett., 85 (1982) 293.

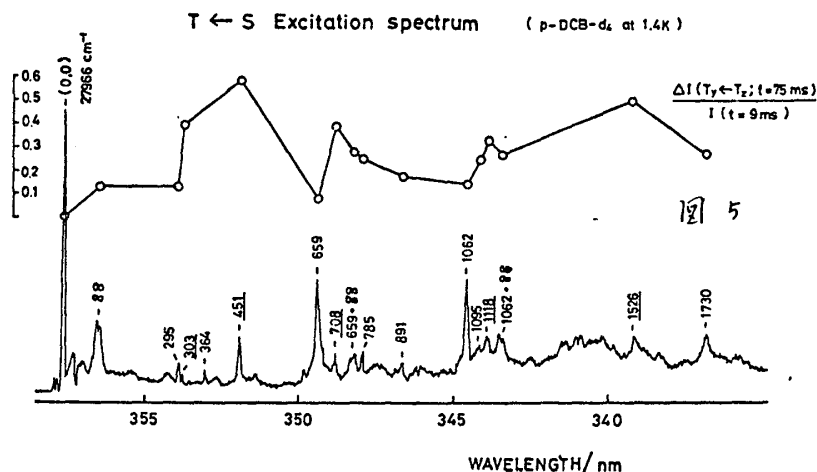


表 1

	DCB- d_4		
	Raman	S_0	T_1
a_g	328 cm^{-1}	327 cm^{-1}	(295) cm^{-1}
	716	709	659
	867	868	785
	1074	1077	1062
	1558	-	-
	2299	-	-
b_{3g}	330	310	303
	609	(620)	451
	1000	1017	708
	1531	1551	-
	2281	-	-
b_{2g}	289	295	88
	599	(602)	-
	788	793	-
b_{1g}	632	(638)	-

() は同定が不確実なことを示す。