

ジェット冷却分子における  
偏光 2 光子励起法による電子状態の対称表現帰属

(日大院・工<sup>1</sup>，日大・工<sup>2</sup>) ○尾形大樹<sup>1</sup>，奥山克彦<sup>2</sup>

Symmetry Assignment to Low-Lying Electronic Excited States of Jet-Cooled Molecules by Polarization Two-Photon Excitation Spectroscopy

(Graduate Sch. of Eng. Nihon Univ.<sup>1</sup>, College of Eng. Nihon Univ.<sup>2</sup>)

○Daiki OGATA<sup>1</sup>, Katsuhiko OKUYAMA<sup>2</sup>

【序論】我々は、分光学的に興味ある電子励起状態をたずさえたいくつかの分子を対象に、超音速分子流中での偏光 2 光子励起分光法を行い、対称表現帰属を試みた。2 光子励起分光法において、円偏光と直線偏光で観測をされた遷移強度の比は Polarization Degree [Ω] と呼ばれ、この値が 0.3 未満ならばその遷移は全対称、1.5 程度ならば非全対称表現になる。超音速分子流中ではほとんどの分子は基底電子状態のゼロ振動準位に分布するため、電子遷移の始状態は全対称表現になる。したがって、測定結果は、遷移の終状態である励起振電状態の対称表現を表すことになる。

【実験】円偏光のレーザー励起源は、バビネソレイユ板を用いて作っている。測定は 540~600 cm<sup>-1</sup> の波長範囲であり、その範囲で偏光能に大きな変化はないことは確認している。

【結果と考察】我々は対象分子として、トラン（ジフェニルアセチレン）、インダン、イソインドリン、*p*-シアノフェニルピロールを選定した。

一般的なベンゼン誘導体は、~260 nm 付近に単一の最低励起一重項状態を有する。しかしトラン (*D*<sub>2h</sub>) は、~300 cm<sup>-1</sup> という狭い領域に 3 つの電子状態が混在している。35 248 cm<sup>-1</sup> に明瞭な 0-0 バンドをもち分子長軸方向に遷移モーメントをもつ吸収強度の大きな <sup>1</sup>B<sub>1u</sub> 状態と同じエネルギー領域にあり、吸収強度小さく 0-0 バンドが確定していない <sup>1</sup>B<sub>2u</sub> 状態、それに 34 961 cm<sup>-1</sup> に 0-0 バンドをもち 2 光子許容の *gerade* 状態である。最後の電子状態の対称表現帰属に関し 28 年間、その対称表現が <sup>1</sup>A<sub>g</sub> または <sup>1</sup>B<sub>3g</sub> のいずれかであるかについて論争が繰り広げられてきた。<sup>1</sup>A<sub>g</sub> ならばポリエチン系化合物の S<sub>1</sub> 電子状態が、二電子励起により全対称表現になる問題と関連している。Fig. 1 は、我々が測定した 0-0 バンド付近のトランの円偏光と直線偏光の 2 光子励起スペクトルである。これらは、ほぼ同じレーザー光強度で観測を行った。上下のスペクトルの遷移強度が低下している様子は認められない。よって Polarization Degree [Ω] を考えると、この結果は遷移終状態が非全対称表現を示している。したがって、この電子状態の対称表現は <sup>1</sup>A<sub>g</sub> ではなく <sup>1</sup>B<sub>3g</sub> である。また、直線偏光で現れた +42 cm<sup>-1</sup> の振電遷移が円偏光で消失している。この遷移は全対称表現の振電遷移と考えられる。したがって、電子状態が B<sub>3g</sub> であるため振動準位も b<sub>3g</sub> となり、59 番振動と考えられる。この振動は分子全体の面内トランス変角運動であり、また基底状態では 151 cm<sup>-1</sup> に観測されている。3 分の 1 の

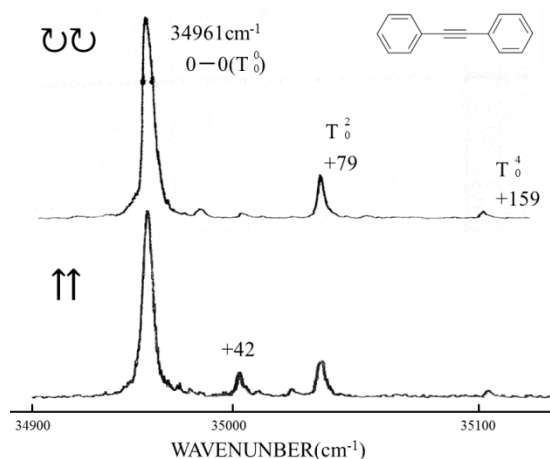


Fig. 1 トランの偏光 2 光子励起スペクトル

振動数低下は興味深い。アセチレンなどの三重結合を有する分子では低い励起電子状態で *trans-bent* 構造になることが知られている。我々が観測した遷移強度から Franck-Condon パターンを考えると、このような構造変化はないと考えられるが、この振動方向に分子がゆるくなっていることは確かである。

インダンやイソインドリンは Indan Family ( $C_{2v}$ ) と呼ばれるビシクロ化合物である。この分子群は Puckering 運動と Flapping 運動の相互作用が強く、Puzzling な電子励起スペクトルになることから

Texas A&M 大学 Jaane Laan 教授のグループにより势力的に研究が進められてきた。彼らは CASPT2 レベルの計算量子化学計算に基づき、最低励起一重項状態の対称表現を分子長軸方向  ${}^1A_1$  対称表現と帰属していた。しかし、我々は G. Pietrapezia et al. が報告したビシクロ化合物の 0-0 バンド高分解能回転輪郭スペクトルが B-type であり、分子短軸方向を示唆していたことからこの帰属に疑念をもっていた。この分子群は  $\pi$  電子が励起される  $\pi\pi^*$  状態と考えられ、遷移モーメントの方向は分子面内の、分子短軸方向  ${}^1B_2$  対称表現か、分子長軸方向  ${}^1A_1$  対称表現のいずれかと考えられる。Fig. 2

はインダン、Fig. 3 はイソインドリンの円偏光と直線偏光の 2 光子励起スペクトルである。両者どちらも上下のスペクトルで遷移強度が低下している様子は認められない。よって Polarization Degree  $[\Omega]$  を考えると、この結果は遷移終状態が非全対称表現を示している。したがって、この分子群の  $S_1$  状態は  ${}^1B_2$  対称表現ということになる。

*p*-シアノフェニルピロール ( $C_{2v}$ ) は、電子供与発色団と受容性発色団が単結合した分子である。このような分子は TICT 分子と呼ばれ、極性溶媒中で光励起すると長波長側に大きくシフトし、振動構造をもたないブロードな蛍光を発することがある。TICT 現象は、単結合した部位が垂直にねじれ分子構造をとり極性溶媒中で安定化し発光していると考えられてきた。この分子は孤立分子状態では TICT 現象を発しない。TICT 現象が安定化されず、最も低い励起状態でないからと考えられ、関連する電子状態の探索に興味もたれていた。超音速分子流中の電子スペクトルの解析から、出現領域は異なるものの、 $S_0$ - $S_1$  電子遷移はシアノ基のないフェニルピロールと酷似していることが明らかになっている。分子短軸方向に遷移モーメントをもつ局所励起の電子状態と考えられる。問題はそこからわずか  $394\text{ cm}^{-1}$  高エネルギー側にある、遷移強度の大きい複雑な振電構造をもつ吸収帯である。これは明らかに異なる電子状態と考えられるが、この吸収帯の遷移モーメントの方向を偏光 2 光子励起法で求めてみた。結果は討論会当日に報告する。

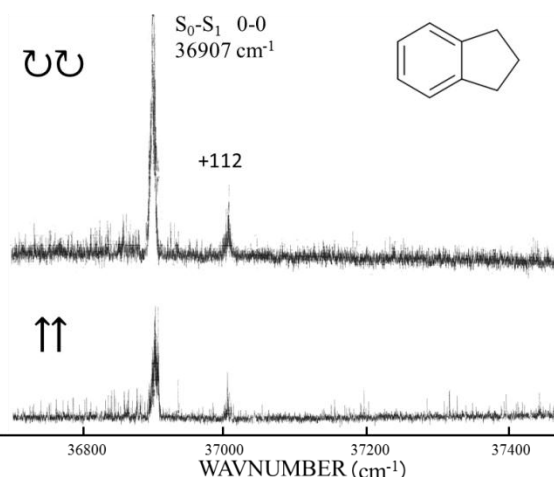


Fig. 2 インダンの偏光 2 光子励起スペクトル

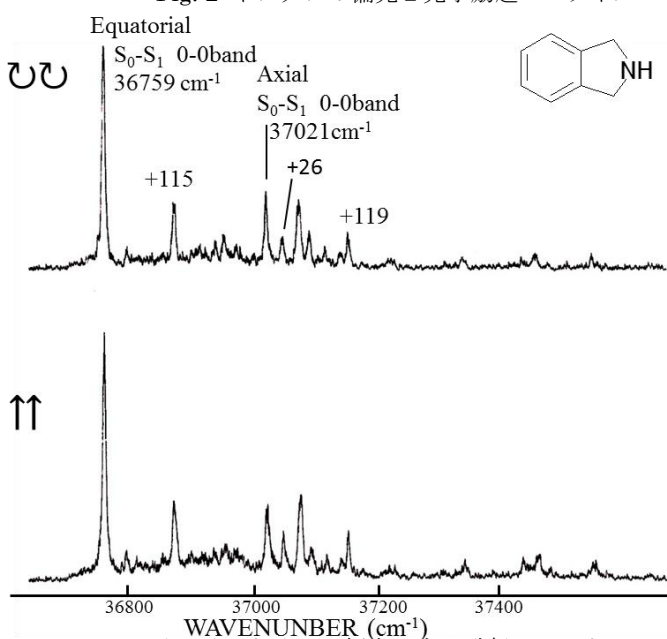


Fig. 3 イソインドリンの偏光 2 光子励起スペクトル