

2光子励起スペクトルにおけるメチル基内部回転遷移の強度分布

¹日大工院, ²日大工
○野田豪矩¹, 奥山克彦²

Intensity distribution of methyl-group internal-rotation transition in the two-photon excitation spectrum

○Takenori Noda¹, katsuhiko Okuyama²

¹ Graduate School of College of Engineering, Nihon University, Japan

² College of Engineering, Nihon University, Japan

【Abstract】 For the final goal to establish the approach of the symmetry assignment for the methyl-group internal-rotation transition for weak-fluorescent or non-fluorescent molecules, we propose the introduction of the polarization degree that is the transition intensity ratio in the two-photon excitation measured with the linear and the circular polarization. In this meeting, as a first step, we estimate the polarization degree for the $a_1 \leftrightarrow a_1$ and $e \leftrightarrow e$ transitions to be 0 ~ 0.3 and 1.0 ~ 1.8, respectively. For *m*-ethynyltoluene as a test sample, we measured the two-photon excitation spectra in a jet. This molecule is fluorescent and the methyl-group internal-rotation potential has been already analyzed in 2005. Intensity distribution in the two-photon excitation spectrum with the linear polarization is almost identical to that in the one-photon excitation one, but the intensity of the transition from 0a1 to 3a1 of the one-photon spectrum reduces that in the two-photon. The two-photon excitation with the circular polarization is not yet measured and we can't now discuss the polarization degree for each transition.

【序】 置換基の芳香族環に対する電子的効果には共鳴効果と誘起効果がある。メチル基は他の置換基と比べ、そのいずれも決して大きなものではない。1979年にCoulsonは自著の「化学結合論」の中で超共役効果を提唱したものの、これは根元のCC結合長の短縮やメチル基傘を開かせるもので、メチル基水素の配向を決めるものではなかった。従って、その内部回転運動には、電子的効果ではなくメチル基の置かれた立体的効果が大きく影響を及ぼすと考えられてきた。

しかし、この考えも電子軌道の広がりがない基底電子状態にとどまるものであることが、電子励起分子のメチル基内部回転の異常な振る舞いが見いだされたことで明らかになった[1]。オルソ位に入ったメチル基がほぼ自由回転になったり、立体障害の少ないメタ位のメチル基で束縛回転が発生したりした。そして、これらの振る舞いに対して、反結合性 π 電子軌道とメチル基CH結合の反結合性 σ 軌道との間で超共役効果が発生し、こちらがメチル基の配向に直接影響を及ぼしたと説明された。さらに、その配向と障壁は、トルエン誘導体の置換基による電子的効果により定性的にも定量的にも説明された[2]。これら一連の分光学的発見や新しい理論は、分子科学に関する考察を一步進めたことは確かである。

このような成果において、振電準位の確かな帰属を可能にした単一振電準位蛍光分光法の功績は大きい。しかし、その一方で研究対象が蛍光性の分子に限られてきたこ

とも確かである。最低励起状態が $\pi\pi^*$ 電子状態になる場合、蛍光性になることは多い。しかし、蛍光量子収率が小さい場合や最低励起状態が $n\pi^*$ 状態になる場合、離散的な振電遷移は与えるものの、確かな帰属が得られないことから報告例はほとんどない。内部回転運動の量子数の帰属は低エネルギー側から昇順に行えば良いが、Franck-Condon 的に強度欠損が発生することはあり得るし、 $a_1 \leftrightarrow a_1$ 遷移と $e \leftrightarrow e$ 遷移の明確な帰属は困難になる。

このような状況下、本研究ではこれらの帰属に2光子遷移の適用を試みた。分子に对称中心がなかったとしても、通常2光子遷移には全対称遷移が最も強く現れる。しかし、それ以外の二階テンソル成分をもつ対称表現は許容となる。両者の強度比はランダム配向の分子であっても、直線偏光と円偏光で観測した場合、明らかな違いがでる。この強度比を Polarization Degree という。もともとレーザー発明と同時に1960年代から吸収スペクトルの中に隠れた電子遷移を見だし、対称表現帰属を行う方法として精力的に使われてきたが、超音速分子流分光法においても分離された振電遷移の帰属に応用されてきた。しかし、メチル基内部回転遷移に適用された報告例はほとんどない。

【実験】 He をキャリアー気体とした超音速分子流レーザー分光法を用いている。試料は東京化成から購入し、十分な蒸気圧を得るために 80°C まで加熱している。

【結果と考察】 メチル基内部回転の準位に対して、2光子遷移では1光子許容遷移に加えて $a_1 \leftrightarrow e$ 遷移も許容となる。 $a_1 \leftrightarrow a_2$ 遷移は禁制である。また、 $e \leftrightarrow e$ 遷移の対称積 $e \times e$ は、 $a_1 + a_2 + e$ に分解される。通常、Polarization Degree は全対称遷移で 0~0.3、非全対称遷移で 1.0~1.5 の強度比を与えるから、内部回転遷移に適用すると、 $a_1 \leftrightarrow a_1$ 遷移で 0~0.3、 $a_1 \leftrightarrow e$ 遷移で 1.0~1.5、 $e \leftrightarrow e$ 遷移で 1.0~1.8 程度と予測される。

図1は、*m*-エチニルトルエンの最低励起一重項電子状態への0-0遷移領域である。この分子は蛍光性であり、すでに内部回転解析は行われているが[3]、試験的対象分子として測定を試みた。(a)は1光子励起スペクトル、(b)は2光子励起である。対称中心がないことから二つのスペクトルには同じ位置に遷移が認められる。現時点で円偏光での2光子励起スペクトルは観測されておらず Polarization Degree による議論はできないが、0 $a_1 \leftrightarrow 3 a_1$ 遷移が弱く、可能性は感じられる。

【参考文献】

- [1] K. Okuyama, N. Mikami, and M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5617 (1985).
- [2] H. Nakai and M. Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 272 (1999).; H. Nakai and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **113**, 2168 (2000).
- [3] S. Tanaka and K. Okuyama, *J. Chem. Phys.* **134**, 084311 (2011).

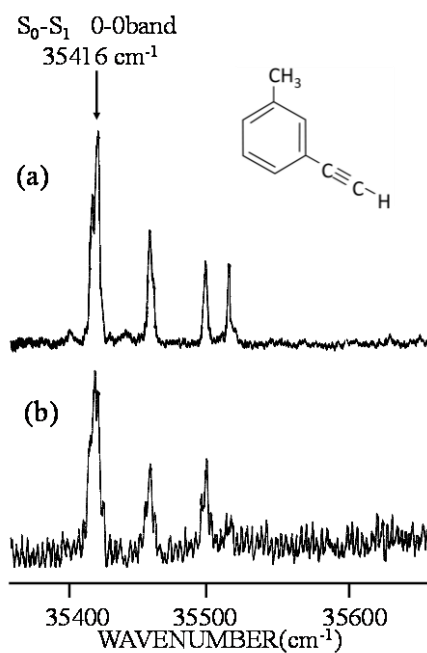


Fig.1 (a)One-photon and (b)two photon spectra of je-cooled *m*-ethynyltoluene