

超音速ジェット中のメチル置換アントラセンの電子スペクトル  
—メチル基の内部回転ポテンシャル—

(九大院理・金沢大計算科学\*) ○西依理子・西香織\*・迫田憲治・関谷博

【序論】

芳香環に結合したメチル基の内部回転ポテンシャルは、分子の電子状態を敏感に反映することが知られている。*o*-fluorotoluene と *m*-fluorotoluene [1] では励起に伴うメチル基の内部回転ポテンシャルの形状が著しく異なっている。これは、オルト炭素の  $\pi^*$ 軌道とメチル基の  $\sigma^*$ 軌道との相互作用 ( $\pi^*-\sigma^*$ 超共役) が原因であると考えられている。この例の様に、ベンゼン環に結合しているメチル基の内部回転ポテンシャルについては詳細な研究がなされている。しかし、多環式化合物のメチル基の内部回転ポテンシャルについての情報は少ない。そこで、今回は 1-メチルアントラセン(1MA)、2-メチルアントラセン(2MA)、9-メチルアントラセン(9MA)の  $S_1$  状態と  $S_0$  状態の内部回転ポテンシャルについて調査した。

【実験】

超音速ジェット分光法を用い、3種類のメチルアントラセンの  $S_1-S_0$  領域の蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルの測定を行った。蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルから、それぞれ  $S_1$  状態と  $S_0$  状態の内部回転準位についての情報を得ることができる。メチル基の環に対する回転角  $\theta$  のみの一次関数で表されるポテンシャル (式 (1)) をシュレディンガー方程式 (式 (2)) に代入するとメチル基の内部回転準位が求まる。これを再現する回転定数  $B$ 、ポテンシャルパラメーター  $V_3$ 、 $V_6$  を決定した。

$$V(\theta) = 1/2[V_3(1 - \cos 3\theta) + V_6(1 - \cos 6\theta)] \quad (1)$$

$$\left\{ -B \frac{d^2}{d\theta^2} + V(\theta) \right\} \psi_m(\theta) = E_m \psi_m(\theta) \quad (2)$$

さらに、 $S_0$ 、 $S_1$  状態間の内部回転準位間の遷移に対応するフランク・コンドン因子を計算し、得られたスペクトルを再現する位相  $\theta$  を決定した。また、密度汎関数理論計算によって  $S_0$  状態の最安定構造を決定した。

【結果及び考察】

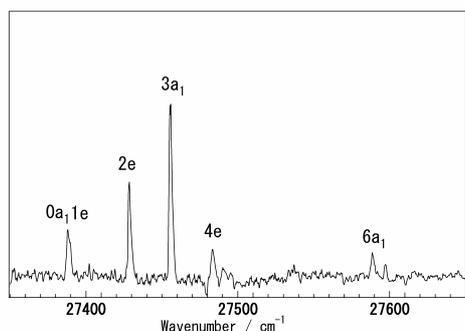


Fig. 1. 2MAの蛍光励起スペクトル

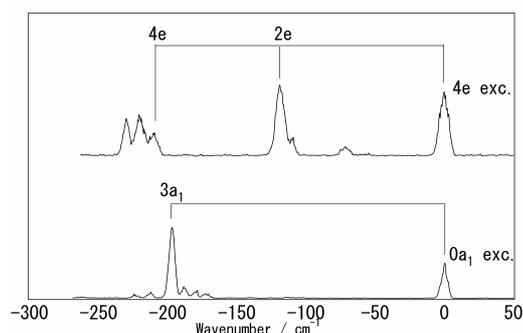


Fig. 2. 2MAの分散蛍光スペクトル

Fig. 1 に 2MA の蛍光励起スペクトル、Fig. 2 に  $S_1$  状態の  $0a_1$ 、 $4e$  バンドを励起して得られた分散蛍光スペクトルを示す。2MA の蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルに観測された内部回転準位の帰属から、 $S_1$  状態の回転定数  $B=5.2 \text{ cm}^{-1}$ 、ポテンシャルパラメーター  $V_3=68.8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $V_6=0 \text{ cm}^{-1}$ 、および  $S_0$  状態の  $B=5.65 \text{ cm}^{-1}$ 、 $V_3=320.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $V_6=0 \text{ cm}^{-1}$  を決定した。 $S_1$  状態と  $S_0$  状態ではメチル基の内部回転角の位相が  $60^\circ$  ずれていることが分かった。Fig.3 に 2MA のメチル基の内部回転ポテンシャルを示す。また、密度汎関数計算(B3LYP/6-31+G\*\*)によって 2MA の  $S_0$  状態での最安定構造 ( $\theta=0^\circ$  に対応) を得た (Fig.4)。

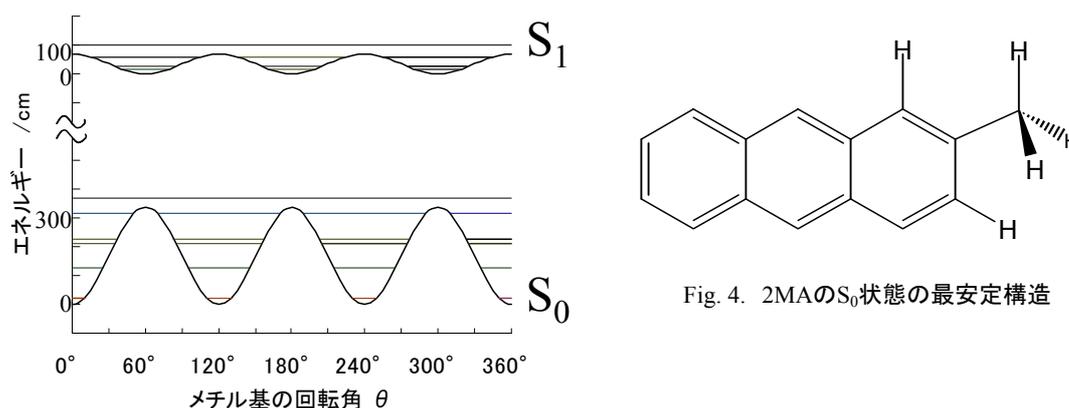


Fig. 3. 2MAのメチル基の内部回転ポテンシャル

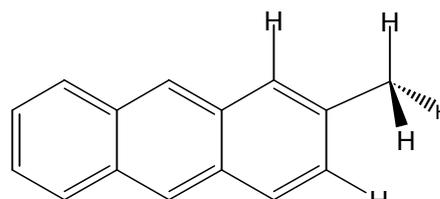


Fig. 4. 2MAの $S_0$ 状態の最安定構造

$S_1$  状態と  $S_0$  状態で位相が  $60^\circ$  ずれる理由として、 $S_1$  状態において 3 位の炭素原子の  $\pi$  軌道とメチル基の  $\sigma^*$  軌道との間の  $\pi^*-\sigma^*$  共役の存在が考えられる。

1MA の蛍光励起スペクトルには、メチル基の内部回転による遷移がほとんど現れてない。 $S_0$  状態において  $\theta=0^\circ$  と  $\theta=60^\circ$  における構造最適化の結果 (Fig.5) から、 $\theta=60^\circ$  ではメチル基の水素原子とアントラセン環の 9 位の水素原子間の距離が近いために、水素原子間に反発が生じることが推定される。 $S_1$  状態ではさらに水素原子間の距離が短くなり、水素原子間の反発が増加することが予想される。このため、 $S_1$  状態でもメチル基は  $\theta=0^\circ$  の近くが安定であり、 $S_1$  状態と  $S_0$  状態のメチル基の内部回転ポテンシャルの位相がほとんど変わらないことが予測される。

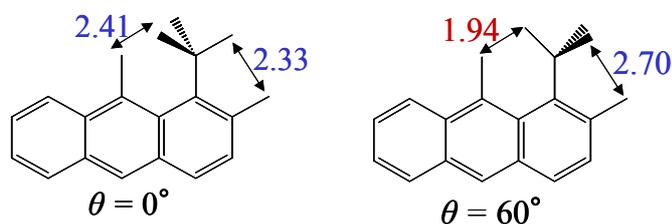


Fig. 5. 1MAの構造最適化の結果 (結合距離はÅ)

9MA については、分散蛍光スペクトルから、 $S_0$  状態の  $B=5.85 \text{ cm}^{-1}$ 、 $V_3=0 \text{ cm}^{-1}$ 、 $V_6=-83.5 \text{ cm}^{-1}$  を決定した。しかし、 $S_1$  状態の内部回転準位は、式(1)からは再現できない。その理由として、メチル基の水素原子とアントラセン環の 1 位と 8 位の水素原子間の立体的な反発が生じることにより内部回転ポテンシャルを 1 次元のポテンシャルで近似できなくなるためと考えられる。