

## 3A14

ジェット冷却した *o*-フルオロアニソールの蛍光スペクトル: Duschinsky 回転と Fermi 共鳴の解析

(<sup>1</sup> 青山学院大理工, <sup>2</sup> 東工大院理工) ○磯崎 輔<sup>1</sup>, 酒田耕作<sup>2</sup>, 鈴木 正<sup>1</sup>, 市村禎二郎<sup>2</sup>

### 【序】

フレキシブルな置換基をもつ分子には、原子の空間的な配置の違いによる配座異性体が存在する。その構造の安定性は置換基の嵩高さや水素結合などに依存し、光物理過程、光化学過程におけるダイナミクスと密接に関与するため、分子レベルでの微視的な理解が必要である。

アニソール誘導体には、C(sp<sup>2</sup>)-O 結合を軸としたメキシ基の内部回転による異性体が存在する。cis, trans 体のようにメキシ基がベンゼン平面内に配座した構造がしばしば安定となるが、*o*-体においては non-planar 体が準安定構造として存在することが示唆されていた。我々のグループは、低温マトリクス単離法を用いて、*o*-フルオロアニソール(*o*-FA)の FT-IR スペクトルを測定した。<sup>1</sup> マトリクス作成後、測定したスペクトルでは trans 体のみが観測されたが、紫外光を照射したところ non-planar 体の生成が確認された。光照射により、最安定構造である trans 体から異性化反応が起こり、non-planar 体が生成することが明らかとなった。異性化の反応ダイナミクスを明らかにする上で、S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> 状態における分子構造、振動構造に関する知見が必要である。特に、メキシ基のねじれ振動モード T は近似的に異性化の反応座標と考えられるので、その振動座標は反応に直接的に関与する重要な情報である。本研究では、ジェット冷却した *o*-FA のレーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトル、UV-UV ホールバーニングスペクトル、単一振電準位蛍光(SVLF)スペクトルを測定した。スペクトルの詳細な解析の結果、S<sub>1</sub> 状態における Duschinsky 回転と Fermi 共鳴による振動バンドミキシングが明らかとなった。<sup>2</sup>

### 【実験】

試料蒸気をキャリアガスに混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として、Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの二倍波を用いた。ノズル下流においてレーザー光を照射し、蛍光を光電子増倍管で検出することにより LIF 励起スペクトルを測定した。各振電バンドを励起し、蛍光を分光器を通して観測することにより SVLF スペクトルを測定した。量子化学計算は、Gaussian 03 を用いて構造最適化と振動数計算を行った。

### 【結果・考察】

図 1 に、*o*-FA の LIF 励起スペクトルと UV-UV ホールバーニングスペクトルを示す。LIF 励起スペクトルにおいて、最も低波数側に観測された高強度のピークを trans 体の 0-0 バンドと帰属した。UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定と併せて、観測されたバンドは trans 体のみ由来することがわかった。36612 cm<sup>-1</sup> のバンドを励起して SVLF スペクトルを測定した。観測された振動バンドは、trans 体の振動数計算(B3LYP/cc-pVTZ)とよく一致し、各々のバンドの帰属に成功した。

LIF 励起スペクトルで観測された主なバンドについて、SVLF スペクトルを測定した。図 2 に、0+125, 157, 194 cm<sup>-1</sup> のバンドを励起して得られた SVLF スペクトルを示す。168, 256, 320, 385, 475, 540, 600 cm<sup>-1</sup> に面外振動モード(*a*"対称)の倍音、結合音が観測され、それぞれ T<sub>2</sub>, T<sub>1</sub>10b<sub>1</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>1</sub>10a<sub>1</sub>, 10b<sub>1</sub>10a<sub>1</sub>, T<sub>3</sub>10a<sub>1</sub>, 10a<sub>2</sub>と帰属された。これらのバンドは、図に色線で示されるように、false-origin(見かけ上の

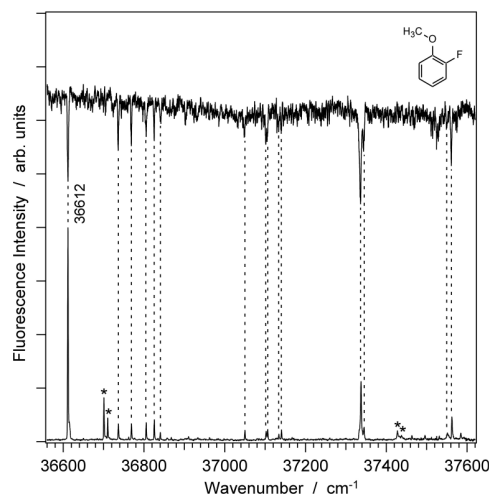


図 1. LIF excitation (lower trace) and UV-UV hole-burning spectra (upper trace) of jet-cooled *o*-FA under the condition of stagnation pressure of Ar (3.0 atm) and  $X/D=30$ . The hole-burning spectrum is obtained by probing the band at 36612 cm<sup>-1</sup>. The asterisked bands are responsible for *o*-FA/(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> complex.

0-0 バンド)となっている。これは、 $S_1$  状態において Duschinsky 効果による基準振動座標の回転が起こり、振動モードがカップリングしていることを示唆している。

$S_1$  状態における、強くカップリングした2つのモードによる基準振動座標の回転は、 $S_0$  状態の基準振動モードの線形結合で表される。

$$\begin{pmatrix} Q'_a \\ Q'_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q''_a \\ Q''_b \end{pmatrix}$$

ここで、 $Q'$ 、 $Q''$ はそれぞれ $S_1$ 、 $S_0$ 状態の基準振動ベクトル、 $\alpha$ 、 $\beta$ は規格化された定数である。量子化学計算より得られた $S_0$ 、 $S_1$ 状態の各基準振動ベクトルから Duschinsky 行列を見積もった。 $S_1$ 状態の計算には CIS/6-31G(d,p)法を用いた。 $S_1$ 状態でのモード T と 10a は以下のように表され、

$$\begin{aligned} Q'_T &= +0.72 Q''_T + 0.24 Q''_{10b} - 0.39 Q''_t + 0.51 Q''_{10a} - 0.17 Q''_{16b} \\ Q'_{10a} &= +0.68 Q''_T + 0.32 Q''_t - 0.59 Q''_{10a} + 0.22 Q''_{16b} \end{aligned}$$

$S_1$  状態において T と 10a が強くカップリングしていることが示された。また、図3に、零次近似下での  $X_n \rightarrow X_n/Y_n$  遷移の Franck-Condon 強度を示す。これらのシミュレーション結果は実験結果をよく表している。Duschinsky 行列の解析と、振動数解析の結果より、 $0+125$ 、 $157$ 、 $194 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $T^1 10a^1$ 、 $T^2$ 、 $T^1 10a^3$  と帰属された。表1に LIF 励起スペクトルで観測されたバンドの帰属を示す。

同様に、他のバンドについても SVLIF スペクトルを測定し、振動バンドの帰属を行った。観測された複雑な振動構造は Duschinsky 回転と Fermi 共鳴によるものと理解された。

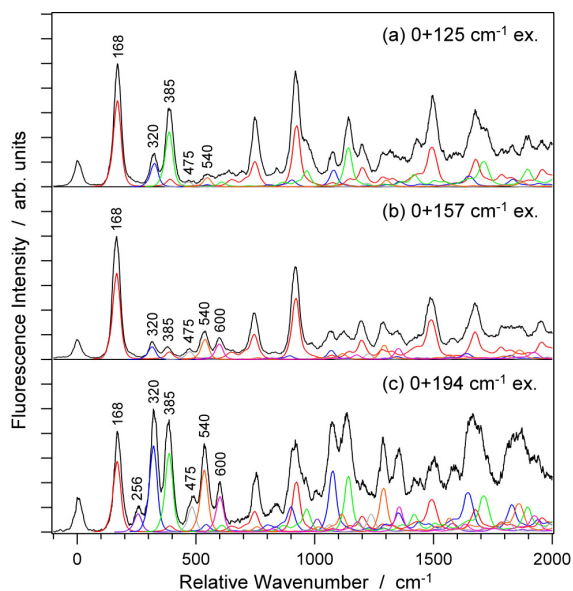


図2. SVLIF spectra following excitation via the transitions at (a)  $0+125$ , (b)  $157$ , and (c)  $194 \text{ cm}^{-1}$ . Originlike structures built upon false origins are indicated by colored lines.

表1. Frequencies and assignments of the bands observed in the LIF excitation spectrum.

Obs. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Excess energy ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
36 612	0	$0^0$
36 701	...	$[o\text{-FA}/(\text{H}_2\text{O})_1]$
36 710	...	$[o\text{-FA}/(\text{H}_2\text{O})_1]$
36 737	125	$T^1 10a^1$
36 769	157	$T^2$
36 806	194	$T^1 10a^3$
36 826	214	$15^1$
36 840	228	$T^1 10b^1$
37 050	438	$6b^1$
37 102	490	$t^1 16a^1 \dots \delta(\text{COC})^1$
37 106	494	$\delta(\text{COC})^1 \dots t^1 16a^1$
37 134	522	$t^1 16b^1 \dots 6a^1$
37 141	529	$6a^1 \dots t^1 16b^1$
37 337	725	$1^1 \dots ?$
37 345	733	$? \dots 1^1$
37 428	...	$[o\text{-FA}/(\text{H}_2\text{O})_1]$
37 438	...	$[o\text{-FA}/(\text{H}_2\text{O})_1]$
37 551	939	$? \dots 18b^1$
37 562	950	$18b^1 \dots ?$

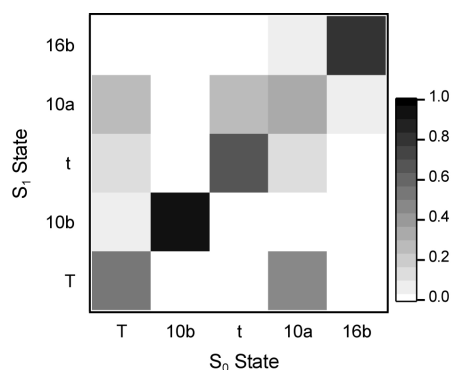


図3. Normalized squared coefficients, calculated from the elements of the Duschinsky matrix, for the  $S_1$  state normal modes T, 10b, t, 10a, and 16b. The magnitude of the squared coefficient is indicated by color as shown in legend. The off-diagonal relationship predicts the occurrence of the Duschinsky mixing. The quadratic terms expressed in the  $S_0$  state normal coordinates represent the Franck-Condon distribution for the  $S_0 \leftarrow S_1$  vibronic transitions.

## References

- [1] T. Isozaki, K. Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, K. Tsuji, and K. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *409*, 93.
- [2] T. Isozaki, K. Sakeda, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 214308.