

## レーザージェット分光法と理論計算による エトキシベンゼンのコンホメーションの研究

(北里大・一般教育<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○江川 徹<sup>1,2</sup>, 山本 大輔<sup>2</sup>, 大極 光太<sup>1</sup>

【序】 エトキシベンゼンのコンホメーションに関しては、気体電子回折によって、室温において図1に示す2種の安定コンホマーが存在することが示唆されている<sup>1)</sup>。一方最近になって、理論計算<sup>2)</sup>、レーザージェット分光<sup>3)</sup>の手法により、*trans*型のみが存在すると結論した報告が相次いでなされた。しかし、これらの報告は、振動解析やスペクトルの測定範囲において十分なものとは思われない。本研究では、理論計算と分光法を併用し、この分子のコンホメーションについての知見を得た。

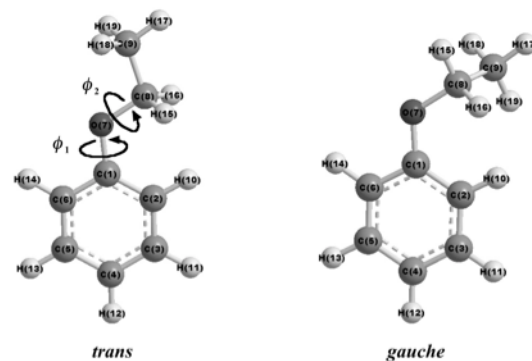


図1 エトキシベンゼン

【実験】 既報<sup>4)</sup>の装置により、ジェット冷却下での  $S_1 \leftarrow S_0$  蛍光励起スペクトルを測定した。試料には市販の純度99%のものを用いた。試料容器を  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  に冷却し、試料蒸気をキャリアガス (2気圧の He) と混合して、オリフィス径 0.5 mm のパルスノズルから真空槽中に噴出した。測定中のノズル先端の温度は約  $50\text{ }^\circ\text{C}$  であった。ノズルの下流 30 mm で波長可変レーザーを照射し、蛍光強度を測定した。レーザー強度は  $150\text{ }\mu\text{J/pulse}$  に保った。

【理論計算】 電子基底 ( $S_0$ ) 状態について、図1に示した2つの内部回転角、 $\phi_1, \phi_2$  の2次元ポテンシャルを得るため、それぞれの角度を  $30^\circ$  間隔の値に固定し、他の構造パラメーターを最適化した。用いた計算手法と基底関数は、B3LYP/cc-pVTZ である。 $S_1$  励起状態についても、TDDFT/B3LYP/cc-pVTZ を用い、同様の手順で2次元ポテンシャルを得た。

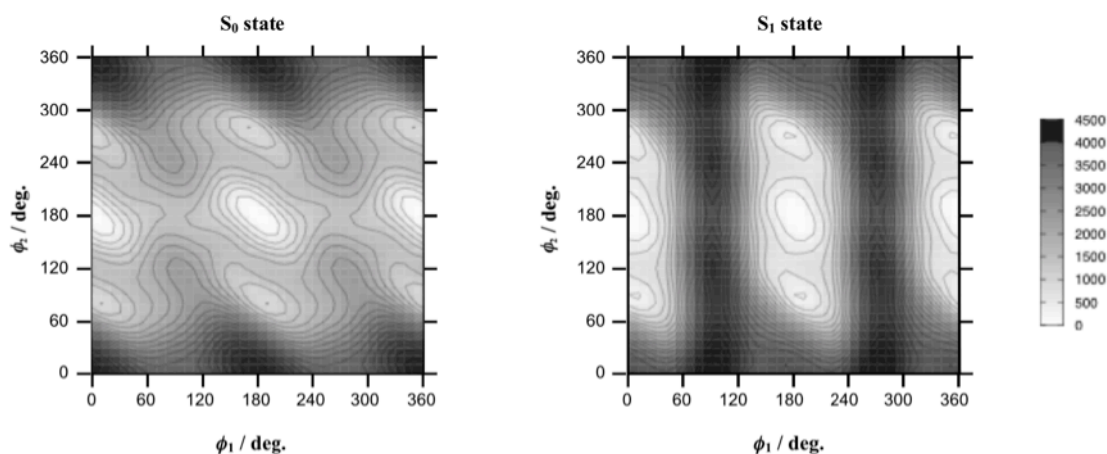


図2 2次元内部回転ポテンシャル

【振動解析】 それぞれの電子状態について得られたポテンシャルエネルギーを次の式にあてはめ、ポテンシャル定数  $V_{m,n}^c$  と  $V_{m,n}^s$  を求めた。

$$V(\phi_1, \phi_2) = \sum_{m,n=0}^6 V_{m,n}^c \cos(m\phi_1) \cos(n\phi_2) + \sum_{m,n=1}^4 V_{m,n}^s \sin(m\phi_1) \sin(n\phi_2)$$

あてはめによって再現されたポテンシャル曲面を図2に示す。どちらの電子状態においても、*trans* 型 ( $\phi_1 = 0^\circ, \phi_2 = 180^\circ$ ) と *gauche* 型 ( $\phi_1 \approx 0^\circ, \phi_2 \approx 90^\circ$ ) に対応するポテンシャルの極小が存在し、後の方がエネルギーが高いことが判る。ただし、これらの極小に対応するコンホマーが存在するためには、極小点付近に存在分布が局在化した振動準位が存在しなければならない。また、 $S_1$  状態においては  $\phi_1$  内部回転と  $\phi_2$  内部回転は互いにほとんど独立だが、 $S_0$  状態においては2つの内部回転の間に強い相互作用がある。そこで、次の2次元ハミルトニアンを用いて振動準位と波動関数を計算した。

$$H = -\left(\frac{\partial}{\partial\phi_1} \quad \frac{\partial}{\partial\phi_2}\right) \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{12} & B_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial\phi_1} \\ \frac{\partial}{\partial\phi_2} \end{pmatrix} + V(\phi_1, \phi_2)$$

運動エネルギー項の係数  $B$  とその内部回転角依存性は、Harthcock と Laane の方法<sup>5)</sup>により計算した。基底関数には自由回転の波動関数を用いた。得られた振動準位の存在分布が2次元マップ上のどこに局在化しているかを調べることで、それぞれの準位が *trans* と *gauche* のいずれのコンホマーに属するかを決定した。計算の結果、 $S_0$  と  $S_1$  のいずれの電子状態においても、*trans* に属する振動準位だけでなく *gauche* に属する振動準位が存在することがわかった。*trans* と *gauche* の最低振動準位のエネルギー差は、 $S_0$  状態において  $589 \text{ cm}^{-1}$  であるのに対して、 $S_1$  状態においては  $184 \text{ cm}^{-1}$  と計算された。

【結果と考察】 上記の結果から、 $S_1 \leftarrow S_0$  蛍光励起スペクトルにおいて、*gauche* の 0-0 バンドは *trans* の 0-0 バンドよりも  $405 \text{ cm}^{-1}$  低波数側に出現することが予測された。測定されたスペクトル(図3)を見ると、*trans* の 0-0 バンド ( $36375 \text{ cm}^{-1}$ ) よりも、 $229 \text{ cm}^{-1}$  だけ低波数側 ( $36146 \text{ cm}^{-1}$ ) に、弱いピークが見いだせた。 $36146 \text{ cm}^{-1}$  のピークよりもさらに低波数側も測定したが、 $35400 \text{ cm}^{-1}$  まで、他のピークは見いだせなかった。また、 $36146 \text{ cm}^{-1}$  のピークの相対強度はノズル温度を変えずにジェットのコールド条件を変えてもほとんど変化しなかった。これらのことから、 $36146 \text{ cm}^{-1}$  のピークは *trans* のホットバンドではなく、*gauche* の 0-0 バンドと帰属した。すなわち、エトキシベンゼンには、ノズル温度 ( $50^\circ\text{C}$ ) において *trans* と *gauche* の2種のコンホマーが存在することが結論された。このことは、気体電子回折の結果<sup>1)</sup>と定性的に矛盾しない。

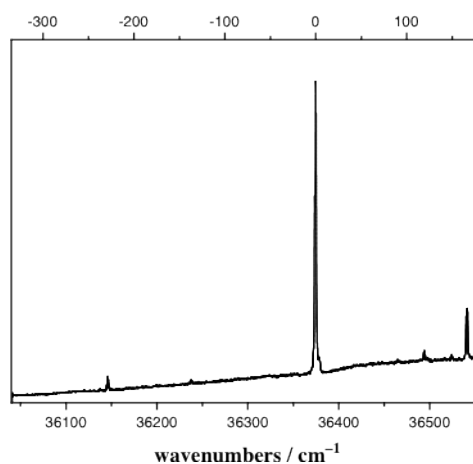


図3 蛍光励起スペクトル

【文献】 1) 柏木ら, 分子構造総合討論会, 東広島, (1993) 1F01. 2) Cinacchi and Prampolini, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 5228. 3) Ramanathan *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **427** (2006) 18. 4) Egawa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **324** (2000) 260. 5) Harthcock and Laane, *J. Mol. Spectrosc.*, **91** (1982) 300.