

ジェット冷却したトリフルオロメトキシベンゼンの蛍光スペクトルと  $\text{CF}_3$  基内部回転  
(青山学院大・理工) 磯崎 輔, 大砂 直矢, 鈴木 正

Fluorescence Spectra of Jet-Cooled Trifluoromethoxybenzene and  $\text{CF}_3$  Internal Rotation  
(Aoyama Gakuin University) Tasuku Isozaki, Naoya Osuna, Tadashi Suzuki

【序】

ベンゼン環に  $\text{OCH}_3$  基を導入したアニソールは  $S_0, S_1$  状態共に, *planar* 体が唯一の安定構造であることが知られている. 一方,  $\text{OCF}_3$  基を置換したトリフルオロメトキシベンゼン (TFMB) は, *perpendicular* 体が最安定構造であると示唆されている (図 1). これまでに, マトリックス単離赤外分光法, マイクロ波分光法による分光測定や, 気相電子線回折, 理論計算による研究が行われてきた. *perpendicular* 体の存在に加えて, 平面構造である *planar* 体も共存する可能性が報告されているが, 最安定構造及び回転異性体の存在比について, 現在でも議論が続いている. 本研究では, 電子スペクトル測定によって, 分光学的見地から TFMB の分子構造と振動構造について明らかにするため, 超音速ジェット分光法を用いた実験を行った.

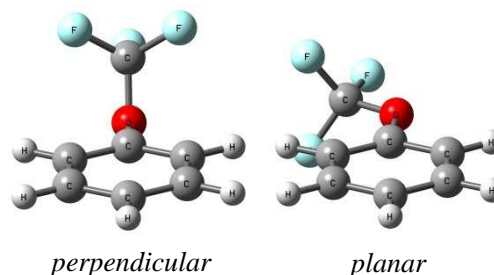


図 1. TFMB の分子構造.

【実験】

試料をキャリアガス (Ar または Ne) 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.  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  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, ジェット流に対して垂直方向から照射した. 励起分子

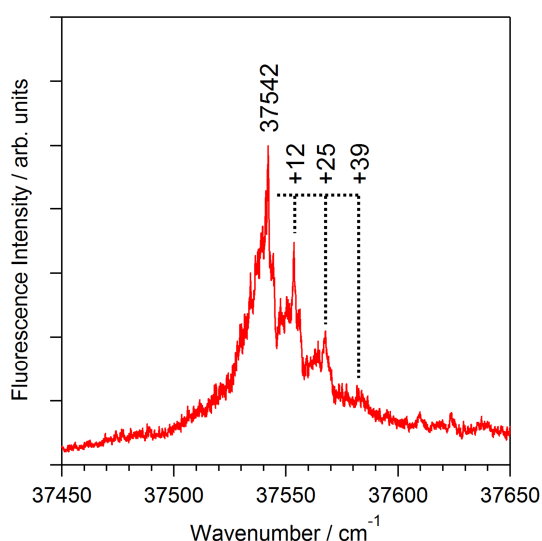


図 2. ジェット冷却した TFMB の LIF 励起スペクトル.

からの蛍光を光電子増倍管で検出し, レーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル, 単一振電準位蛍光 (SVLF) スペクトルを測定した. 量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った.

【結果と考察】

図 2 に TFMB の LIF 励起スペクトルを示す. スペクトルの振動構造は非常に複雑であるが, ジェット冷却することで, 数  $\text{cm}^{-1}$  の差しかないバンドも分離して観測することができた.  $37542 \text{ cm}^{-1}$  に 0-0 バンドが観測された. 0-0 バンドから始まる約  $12 \text{ cm}^{-1}$  間隔の低波数振動のプログレッシ

オンが観測された。アニソールではこのような低波数振動プログレッションは観測されない。OCF<sub>3</sub> 基を置換したことで、励起スペクトルにおいて振動構造がまったく異なるということは非常に興味深い結果である。

TFMB の分子構造を明らかにするために、37542 cm<sup>-1</sup> の 0-0 バンドを励起して SVLF スペクトルを測定した (図 3)。0, 147, 525, 616, 704, 808, 928, 1012, 1222 cm<sup>-1</sup> にバンドが観測された。perpendicular 体と planar 体それぞれについて量子化学計算により振動解析を行い、SVLF スペクトルと比較した。いくつかの計算方法 (B3LYP, ωB97XD, M06-2X, MP2) と基底関数 (6-311+G(d,p), aug-cc-pVTZ など) を用いて計算を行ったが、いずれも perpendicular 体が最安定構造であった。また、計算によっては、planar 体はエネルギー極大となる場合もあった。SVLF スペクトルで観測された振動バンドは、perpendicular 体の計算結果とよく一致した。したがって、S<sub>0</sub> 状態において perpendicular 体が最安定構造であることがわかった。また、planar 体由来と思われる蛍光は、測定したスペクトルには観測されなかった。

図 2 で観測された約 12 cm<sup>-1</sup> 間隔の低波数振動プログレッションは CF<sub>3</sub> 基の内部回転モードと帰属された。図 4 にその基準振動ベクトルを示す。ここで、CF<sub>3</sub> 基の内部回転モードは、OCF<sub>3</sub> 基のねじれ振動 (C<sub>sp2</sub>-O 結合軸周りの回転) とカップリングしている。一般に、電子励起前後における平衡構造の違いが大きい場合、振動プログレッションが強く観測される。アニソールでは電子励起前後で CH<sub>3</sub> 基部分の平衡構造の違いが小さいため、CH<sub>3</sub> 基の内部回転モードは観測されないと考えられる。一方、TFMB では、S<sub>1</sub> 状態での平衡構造は、S<sub>0</sub> 状態に対して CF<sub>3</sub> 基の位相が変化しているものと考えられる。

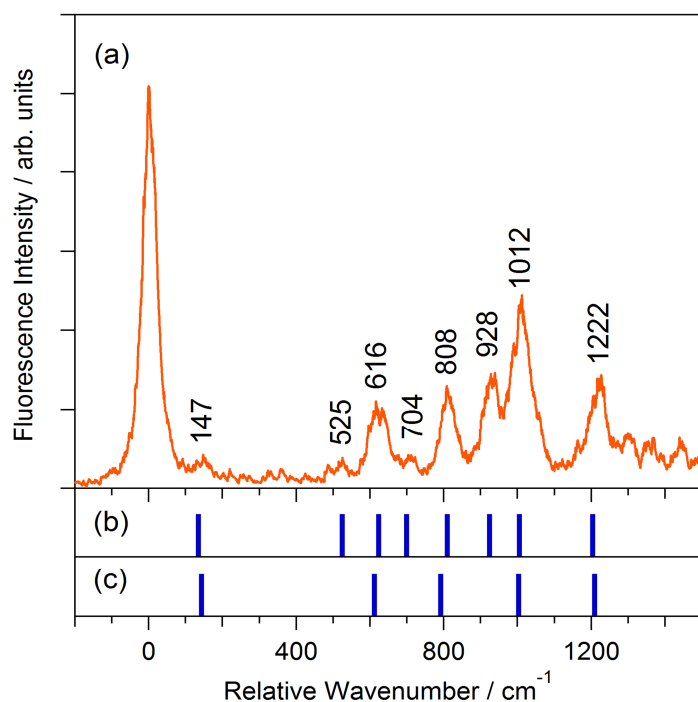


図 3. TFMB の (a) 0-0 バンド励起による SVLF スペクトル, (b) perpendicular 体と (c) planar 体の振動数.

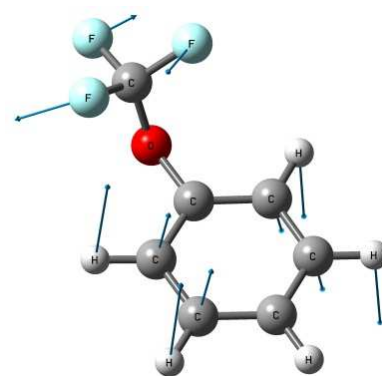


図 4. CF<sub>3</sub> 基の内部回転モード