

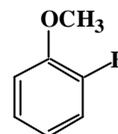
1Pa075

## 超音速ジェット中における

### *o*-フルオロアニソールのレーザー誘起蛍光と構造解析

(東工大院理工) 磯崎 輔, 酒田耕作, 鈴木 正, 市村禎二郎

【序】メチルアニソールやクロロアニソールのようなアニソール誘導体には、 $C(sp^2)-O$  結合を軸としたメトキシ基の内部回転による異性体が存在することが知られている。特に *o*-体においては *non planar* な分子構造の回転異性体が安定に存在する可能性が示唆されている。これらの回転異性体における励起状態ダイナミクスの相違、また *non planar* な構造が安定となる理由を解明することを目的とし、本研究では *o*-フルオロアニソール (FA) について超音速ジェット条件下でレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトルと単一振電準位 (SVL) 分散蛍光スペクトルを測定し、また量子化学計算を行うことにより *o*-FA の  $S_0$  および  $S_1$  状態における分子構造に関する知見を得て、その励起状態ダイナミクスについて考察する。



【実験】キャリアガス (Ar, Ne) に試料蒸気を混入し、ノズルから真空チャンバー内にパルス噴射して超音速自由噴流を得た。励起光源として  $Nd^{3+}$ : YAG レーザーの3倍波 (355 nm) 励起の色素レーザーの倍波を用いた。ノズル下流において励起光を波長掃引しながら照射し、励起分子からの蛍光を光電子増倍管により検出することにより LIF 励起スペクトルを測定した。また、レーザーの波長を選択して LIF 励起スペクトル中の各バンドを励起し、蛍光を分光器を通して観測することにより、SVL 分散蛍光スペクトルを測定した。

【結果・考察】図 1 (a) に超音速ジェット条件下で測定した *o*-FA の LIF 励起スペクトルを示す。最も低波数側に観測された高強度のピークを *planar* 構造の  $0^0$  バンドと帰属した。観測された各々のバンドを帰属するために、各振電準位を選択的に励起して SVL 分散蛍光スペクトルを測定した。図 2 (a) に  $0^0$  バンドを励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルを示す。 $0^0$  バンドを励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルで観測された振動バンドは、*trans* 体の密度汎関数法 (B3LYP/6-311G(d,p)) による振動解析の結果ともよく一致した。したがって、*planar* 構造の  $0^0$  バンドは *trans* 体からの蛍光と帰属した。

さらに、ジェット条件を変えて LIF 励起スペクトルを測定したところ、新たなバンド A, B が *trans* 体の  $0^0$  バンドから約  $100\text{ cm}^{-1}$  ほど高波数側に観測された (図 1 (b))。これらのバンドの帰属として、(i) キャリアガスとのクラスター、(ii) ダイマー、(iii) ホットバンド、(iv) 内部回転による異性体が考えられる。バンド A を励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルではブロードな発光が観測された (図 2 (b))。 (i) キャリアガスを変えてもピークの位置が変わらない、(ii)  $0^0$  とバンド A を励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトル中の振動構造がほぼ一致している、(iii) *trans* 体の  $0^0$  バンドよりも低波数側にホットバンドが観測されない、という実験結果から、A, B のバンドはそれぞれクラスター、ダイマー、ホットバンドではない。したがって、これらのバンドは *trans* 体以外の回転異性体に由来していると考えられる。量子化学計算により得られたメトキシ基の内部回転によるポテンシャルエネルギー曲線を図 3 に示す。 *cis*

体はエネルギー的に不安定な構造となり、基底関数の取り方により安定な構造に多少の違いはあるにしても、メトキシ基がベンゼン環に対して斜めに配向した *inclined conformer* が準安定構造となることがわかった。

*o*-FA の場合、*cis* 体はメトキシ基と F 原子との立体障害のためにエネルギー的に不安定となり、電子的、立体的な相互作用の釣合いにより *inclined conformer* が安定になるものと考えられる。以上から、バンド A は *inclined conformer* の  $0^0$  バンドであると帰属した。

SVL 分散蛍光スペクトルにおいてブロードな発光が観測されるのは励起状態のダイナミクスを反映しているものと思われる。発表では励起状態ダイナミクスについて詳細に検討する。

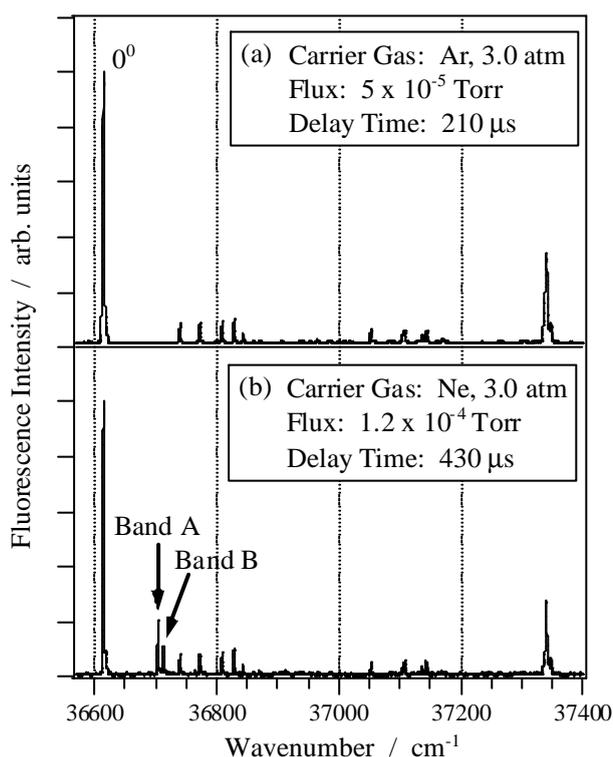


図 1. *o*-FA の LIF 励起スペクトル

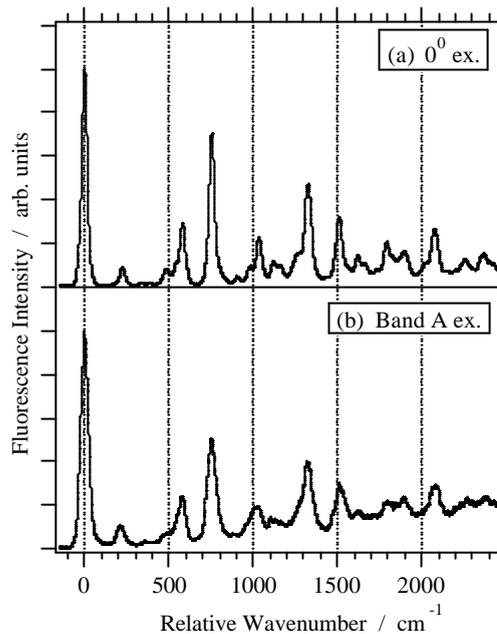


図 2. *o*-FA の SVL 分散蛍光スペクトル

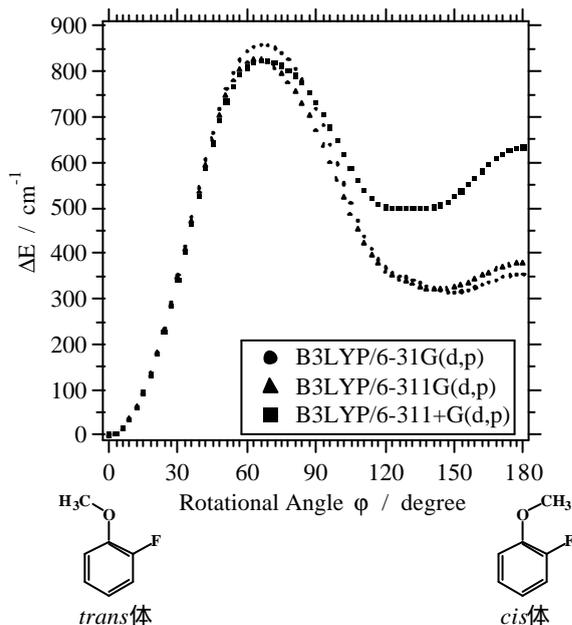


図 3. メトキシ基の内部回転によるポテンシャルエネルギー曲線