

トリフェニルメチルラジカルの LIF スペクトル

～低波数モードの解析～

(東工大院理工) 柘植雅士、浜谷悟司、河合明雄、辻和秀、渋谷一彦

【序】トリフェニルメチルラジカル (TPM) はメチルラジカルの水素原子を全てフェニル基に置換した基本的アリルメチルラジカルであり、初めて観測された有機フリーラジカルとして知られている。その分光測定及び励起状態ダイナミクスの研究は基礎学問として重要であり、かつ興味深い。また、液相中で電子励起状態を経由した環化反応等の光反応が高い量子収率 (≈ 1) で起こることが報告されている。これらの光反応はジフェニルメチルラジカル (DPM) では確認されておらず、TPM との反応性の違いはフェニル基のねじれ角などの因子により支配されていると考えられている。

Linらにより TPM 及び DPM のレーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルの報告がなされている [1]。しかしながら、基底及び励起状態の詳細な振動構造解析は未だ成功していない。特に低波数モードの構造は、電子励起に伴う基底及び励起状態間での構造変化を決定する指標となるため、本研究においては TPM 及び DPM に対して詳細な分光学的解析を行った。

【実験及び理論計算】親分子の蒸気を Ne キャリアガス (2atm) に混入し、パルスノズルから真空チャンバー内へ噴出させ超音速ジェット条件とした。ノズル直下において ArF エクシマーレーザー (193nm) あるいは KrF エクシマーレーザー (248nm) を照射し、光分解によりラジカルを生成させた。10mm 下流 ($X/D=25$) において XeCl エクシマーレーザー (308nm) 励起の色素レーザー光を照射し、可視域の波長を掃引することによりラジカルの LIF スペクトルを観測した。その蛍光を分光器を通して分散蛍光 (DF) スペクトルとして測定した。

さらに Gaussian 98 プログラムを用いて ab initio 及び DFT 計算を行った。

【結果及び考察】図 1 (a) にトリフェニルメチルクロリドの光分解により生成した TPM の LIF 励起スペクトルを示す。最も低波数側の 19776.7cm^{-1} に観測されたバンドを D_1-D_0 遷移の 0_0^0 バンドとした。TPM の LIF 励起スペクトルは強い 0_0^0 バンド及び多くの振電バンドからなる非常に複雑な構造になっている。 100cm^{-1} 以内の低波数領域にい

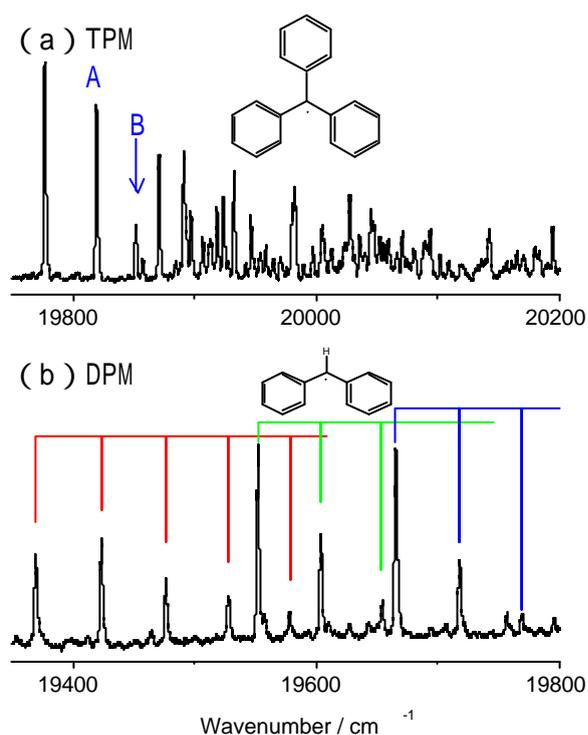


図 1 超音速ジェット中での LIF 励起スペクトル

くつかのバンドが見られる(図1中A、B)。 0_0^0 バンドからAまで及びAからBまでの間隔は、それぞれ 43cm^{-1} 及び 32cm^{-1} である。これらの振電バンドの帰属を行うために、各バンドを励起した単一振電準位 (SVL) DF スペクトル測定を行った。

図2 (a) (b) (c) はそれぞれ 0_0^0 、バンドA、バンドBを励起した SVLDF スペクトルである。各スペクトル中で 41cm^{-1} 間隔のプログレッションが観測された。 41cm^{-1} の振動は三つのフェニル基のねじれ運動によるものだと考えられる。各スペクトル中のプログレッションは異なった Franck-Condon パターンを示していることから、励起状態のバンドA ($+43\text{cm}^{-1}$) は基底状態の 41cm^{-1} 振動モードの基本波励起、バンドB (75cm^{-1}) はその二量子励起であることがわかった。従って、TPM におけるフェニルのねじれ振動は励起状態において非調和的であり、基底状態においては非常に調和的であることがわかった。励起スペクトルで見られなかった低波数モードの調和的なプログレッションが DF スペクトル中で観測されたことは興味深い。

TPM との比較として、図1 (b) に DPM の LIF 励起スペクトルを示した。最も低波数側の 19369.4cm^{-1} に観測されたバンドを D_1 - D_0 遷移の 0_0^0 バンドとした。このバンドから始まる 43cm^{-1} 間隔のプログレッションが観測された。二つの強い振電バンド ($0_0^0 + 181$ 及び $+295\text{cm}^{-1}$) から始まる同様のプログレッションも観測された。励起状態における DPM のねじれ振動は調和的であることがわかった。また、ab initio 及び DFT による基底及び励起状態の安定構造計算から、このねじれ振動は Symmetric torsion であると帰属した。

LIF スペクトルの観測により、励起状態におけるフェニル基のねじれ振動ポテンシャルは、TPM で非調和的であり DPM では調和的であることがわかった。これらの結果を立体構造の計算結果から考察した。DPM における Ph - C - Ph 結合角は 120° より開いているのに対し、TPM においてはフェニル基の立体反発の影響から 120° になり C_3 対称となっている。その結果、TPM で示唆されている環化反応が起こる炭素間の距離が DPM に比べ短くなっていることがわかった。

【文献】 [1] T. D. Lin, C. P. Damo, J. R. Dunlop and T. A. Miller, Chem. Phys. Lett. 168, 349 (1990)

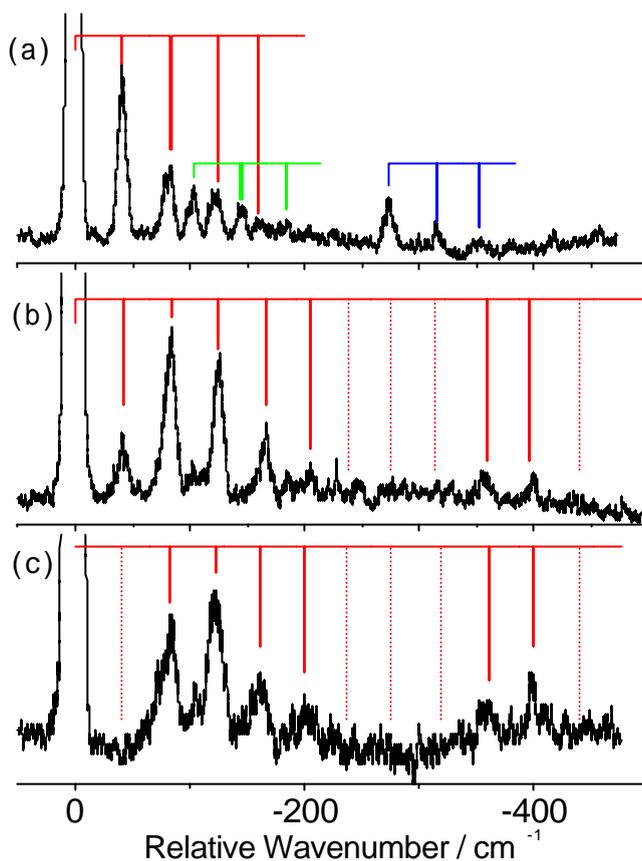


図2 (a) 0_0^0 、(b) A、(c) B バンドを励起した TPM の SVLDF スペクトル