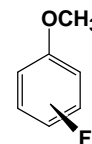


4D14 ジェット冷却した *o*-, *m*-, *p*-フルオロアニソールの

分子構造と励起状態ダイナミクス

(東工大院理工¹, 東工大 TLO²) 磯崎 輔¹, 酒田耕作^{1,2}, 鈴木 正¹, 市村禎二郎¹

【序】ベンゼンの水素をメトキシ基 (-OCH₃) で置換したアニソール分子の S₁ 状態からの緩和過程についてこれまでに多くの研究が行われてきた。凝縮相中でのアニソールは項間交差がおもな緩和過程である ($\Phi_{ISC}=0.74$)。また、超音速ジェット中での実験からは、メトキシ基の面外振動モードが無放射過程を促進するということが示唆されている。アニソール誘導体にはメトキシ基の配向の違いにより異性体が存在することが知られている。これらの回転異性体において、配向の違いによる緩和ダイナミクスへの影響については十分な知見が得られていない。本研究では、超音速ジェット分光法を用い、*o*-, *m*-, *p*-フルオロアニソール (FA) について置換基の位置とメトキシ基の配向の違いが、分子構造と緩和過程に及ぼす影響を調べた。



【実験】キャリアガスに試料蒸気を混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速自由噴流を得た。励起光源として Nd³⁺:YAG レーザーの三倍波 (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で検出して LIF 励起スペクトルを測定した。レーザーの波長を選択して LIF 励起スペクトル中の各振電バンドを励起し、励起分子からの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。また、量子化学計算は Gaussian 98 を用いて行った。

【結果・考察】図 1 に超音速ジェット条件下で測定した *o*-, *m*-, *p*-FA の LIF 励起スペクトルを示す。観測された各々のバンドを帰属するために、SVL 分散蛍光スペクトルを測定した。図 2 ~ 4 に *o*-, *m*-, *p*-FA の低波数側に観測された強い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。観測された振動バンドは、IR, Raman 分光による文献値と密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) による振動解析の結果を参照し帰属を行った。その結果、LIF 励起スペクトル中で *o*-, *p*-FA の最も低波数側に観測されたバンドをそれぞれ *trans* 体, *planar* 体の 0₀⁰ バンドと帰属した。また、*m*-FA については 36664, 36820 cm⁻¹ のバンドをそれぞれ *cis* 体, *trans* 体の 0₀⁰ バンドと帰属した。*p*-FA の 0₀⁰ バンドは *o*-

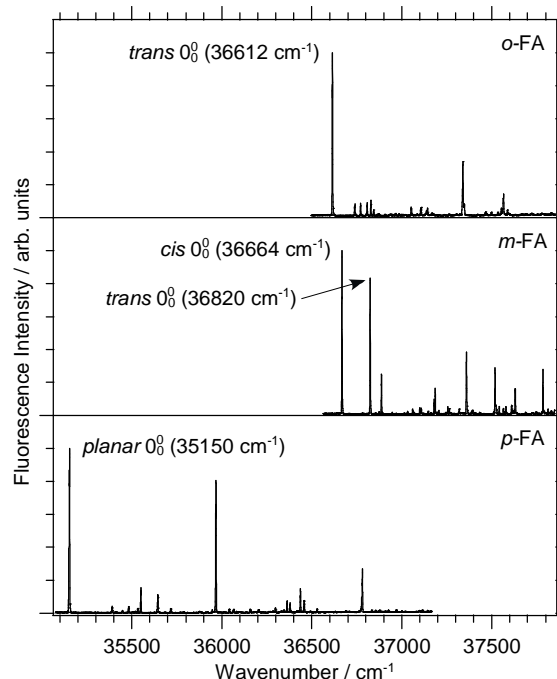


図 1. *o*-, *m*-, *p*-FA の LIF 励起スペクトル

m-FA と比べて約 1500 cm^{-1} ほど低波数側にレッドシフトしていることが明らかとなった。その他の振電バンドについても SVL 分散蛍光スペクトルを測定し、それぞれ帰属を行った。

o-FA では、excess energy が $100\sim 200\text{ cm}^{-1}$ の領域にメトキシ基の低波数面外振動モードが観測された。これらのバンドを励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルには、ブロードな発光が観測された。低波数領域におけるこれらのブロードな発光は状態密度の増加による IVR では説明できない。以前我々は、マトリックス中で紫外光照射により *trans* 体から *non-planar* 体への異性化反応が起こることを報告したが、これらのバンドが *trans* 体から *non-planar* 体への異性化のチャンネルとなっていると考えられる。また、excess energy が $490\sim 530\text{ cm}^{-1}$ の領域のバンドでは Duschinsky rotation が起こっていることがわかった。*m*-FA では、*cis* 体においてメトキシ基の面内変角振動モードが強く観測された。この振動は *trans* 体では観測されず、*cis* 体では電子励起によりメトキシ基のローカルな構造変化が大きく起こっているものと考えられる。

高波数側の振電準位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。状態密度の増加により IVR が促進されているものと考えられる。また、同程度の excess energy のバンドにおいては、IVR が $p\text{-FA} < m\text{-FA} < o\text{-FA}$ の順に顕著になっていることがわかった。

発表では、蛍光寿命の測定より得られた結果も踏まえて、励起状態ダイナミクスについて詳細に検討する。

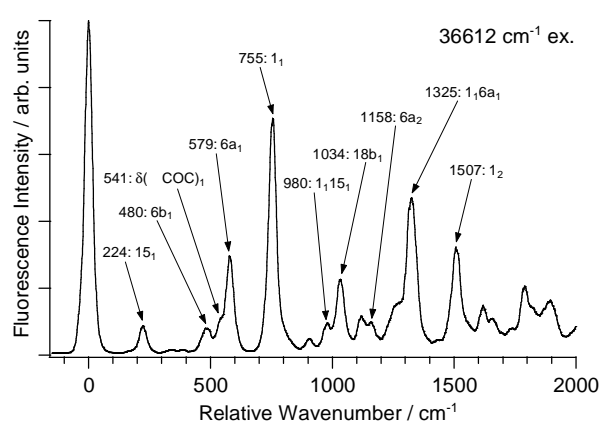


図 2. *o*-FA の SVL 分散蛍光スペクトル

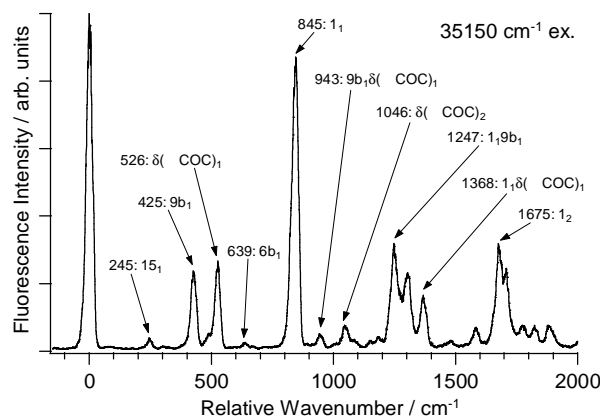


図 4. *p*-FA の SVL 分散蛍光スペクトル

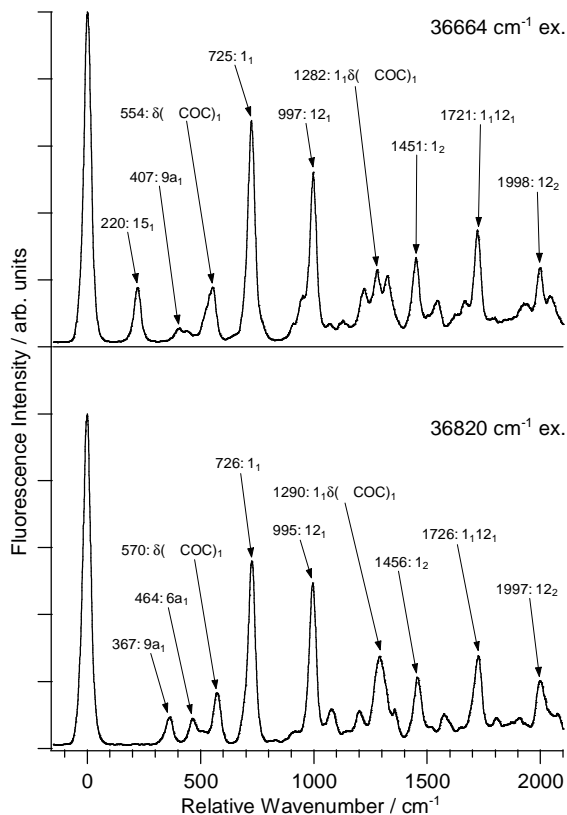


図 3. *m*-FA の SVL 分散蛍光スペクトル