

## ジフェニルメチルラジカル誘導体の LIF スペクトル

(東工大院理工、群馬高専\*) 川谷泰弘、柘植雅士、河合明雄、辻和秀\*、渋谷一彦

**【序】**ジフェニルメチルラジカル (DPM) は基本的なアリールメチルラジカルの一つであり、分光と反応に関する多くの研究がなされている。DPM に特異な挙動として、液相、気相での蛍光寿命がほぼ 250ns と一定であり、また置換基を導入すると液相での蛍光寿命が短くなることが知られている<sup>[1]</sup>。置換基導入により蛍光寿命が変化する要因として、 $D_1$  -  $D_0$  遷移に伴う構造変化が蛍光寿命に影響を与えていると考えられおり、 $D_1$  状態の構造とポテンシャルに関する詳細な知見が求められている。

DPM の立体構造は、2 つのフェニル基が (1) 平面化を好む不対電子

共役系、(2) ねじれた構造を好む *o* 位水素間の立体反発、の 2 つに支配されており、 $D_1$  -  $D_0$  遷移に伴いねじれ角が変化する。本研究では、DPM の *p* 位の水素をフッ素に置換した 4,4'-ジフルオロジフェニルメチルラジカル (DFDPM) を用い、*o* 位水素間の立体反発 (2) には影響を与えずに不対電子共役系 (1) に変化を与えた。対象ラジカルのレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル、および分散蛍光 (DF) スペクトルを測定し、DPM で観測されている振動モードと比較した。

**【実験】** 親分子を Ne キャリアガス (2atm) に混入し、パルスバルブにより真空チャンバー中に噴出して超音速ジェットを得た。親分子をノズル直下において ArF エキシマーレーザー (193nm) を照射し、光分解によりラジカルを生成させた。10mm 下流 ( $X/D=25$ ) で XeCl エキシマーレーザー (308nm) 励起の色素レーザー光 (500-520nm) を照射し、波長を掃引することによりラジカルの LIF 励起スペクトル、また特定の振電準位に励起したときの発光を、分光器を通すことにより DF スペクトルを得た。また、基底状態の構造最適化、及び基準振動解析を Gaussian 98 プログラムを用いて行った。

**【結果と考察】** 図 1 (a) に DFDPM の LIF 励起スペクトルをしめす。低波数側から高波数側へと波長を掃引すると、 $19460\text{cm}^{-1}$  に強いバンドが観測され、それ以降、多くのバンドが観測された。この最も低波数側に観測された  $19460\text{cm}^{-1}$  の強いバンドを  $D_1$  -  $D_0$  遷移の  $0_0^0$  バンドと帰属した。このように帰属すると、これより高波数側に観測されたピークは A:  $46\text{cm}^{-1}$  (実線) と B:  $68\text{cm}^{-1}$  (破線) の二種類の等間隔のプログレッション、及び振電バンド C、

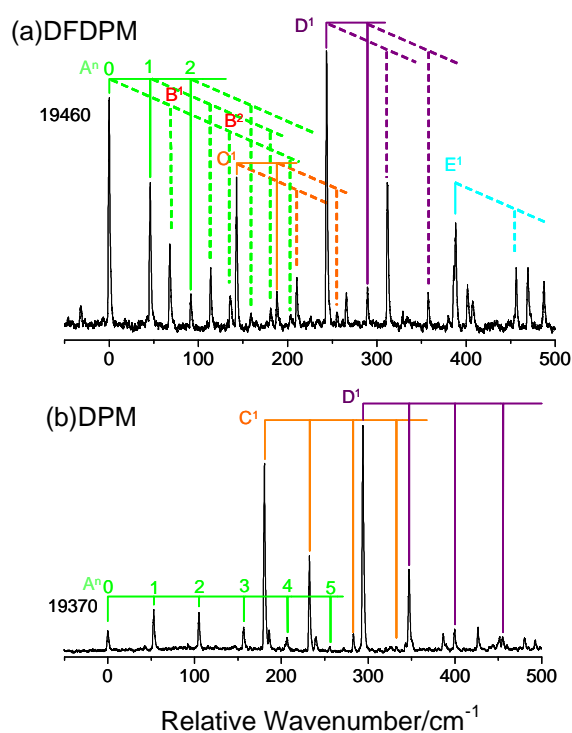
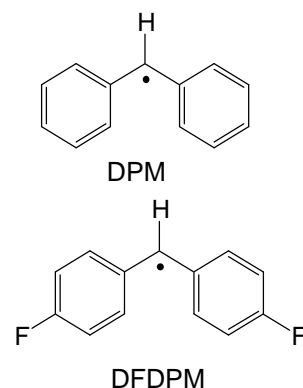


図 1 LIF 励起スペクトル

D、E とのコンビネーションと帰属することができた。(b)にDPMのLIF励起スペクトルをしめす。DPMでは、図2(a)にしめすような2つのフェニル基が同位相でねじれるsymmetric torsion ( $53\text{cm}^{-1}$ )のプログレッション種類のみが現れる。2つのスペクトルの比較から、3つの共通な振動モード(A、C、D)、DFDPMに特有な2つの振動モード(B、E)に分類した。振電バンドの帰属を行うためにDFスペクトルの観測を行った。

図3にDFDPMを(a)  $D_0^0$  バンド、(b)  $D_1^1$  バンドに励起したときのDFスペクトルをしめす。(a)のスペクトル中で観測された一連のピークは基底状態の振電準位に対応している。これを" $0^0$  structure"とすると、(b)のスペクトルは、" $0^0$  structure"が  $255\text{cm}^{-1}$  のピークから始まるものとして解釈できる。これは、基底状態  $255\text{cm}^{-1}$  の振動モードが励起状態のDモードと対応していることを意味している。DFスペクトルと基準振動解析の結果との比較から、共通な振動モード(A、C、D)をそれぞれ、A: symmetric torsion、C: off-axis torsion、D: Ph-C-Ph stretch と帰属した。一方、DFDPMに特有な振動モード(B、E)を、図2(b)にしめすような中心角(Ph-C-Ph)が変化するPh-C-Ph bend、およびそれに類似した振動モードと帰属した。

symmetric torsion、Ph-C-Ph bend のプログレッションが観測されたことは、 $D_1$   $D_0$  遷移に伴いねじれ角 $\phi$ 、中心角 $\theta$ が変化していることを意味している。LIF励起スペクトル中のプログレッションの強度パターンから次元 Franck-Condon 解析を行うと、 $D_1$   $D_0$  遷移に伴いDFDPMではねじれ角が  $5^\circ$ 、中心角が  $3^\circ$ 、DPMではねじれ角が  $7^\circ$  変化していることが分かった。表1にDFDPM、DPMの基底状態、および $D_1$   $D_0$ 遷移に伴う構造変化をまとめた。量子化学計算の結果から、基底状態では二つのラジカル構造はほぼ等しいことが分かった。一方、二つのラジカル構造の $D_1$   $D_0$ 遷移に伴う構造変化、 $|\Delta\theta|$ 、 $|\Delta\phi|$ に違いが生じていることから、二つのラジカル構造の励起状態での構造は異なる予想されるものと結論された。このことから、フッ素を  $p$  位に導入することで基底状態の立体構造には影響を与えないが、電子励起状態では中心角およびねじれ角に差異を生じることが見出された。

【参照】[1] D.WEIR and J.C.SCAIANO, *Chem. Phys. Lett.* 128.156(1986)

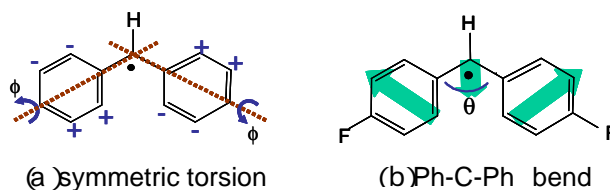


図2 振動の近似表現

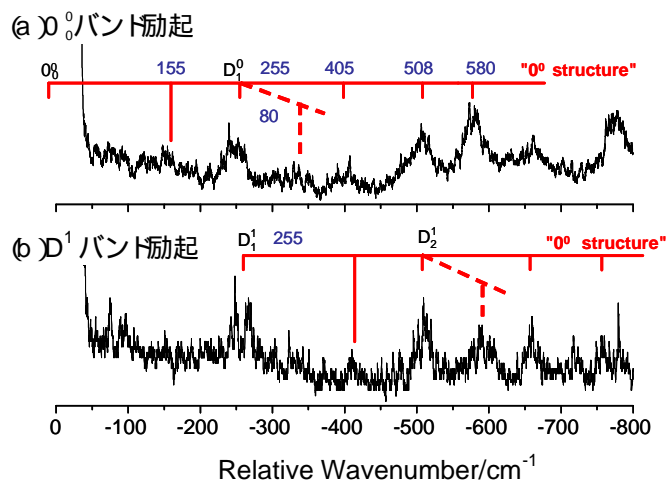


図3 DFDPMのDFスペクトル

表1 中心角とねじれ角(deg)

	DFDPM	DPM	
$D_0$ 状態: $(\theta, \phi)$	(130, 18)	(130, 18)	calc. <sup>1)</sup>
$D_1$ $D_0$ 遷移: $(\Delta\theta,  \Delta\phi )$	(3, 5)	(0, 7)	exp. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>B3LYP/6-31G(d,p) <sup>2)</sup>LIF励起スペクトル