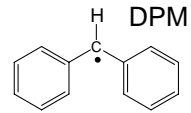


## ジフェニルメチルラジカルのジェット分光～低波数モードの解析～

(東工大院理工、群馬高専\*) 柘植雅士、浜谷悟司、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であり、その分光及び励起状態ダイナミクスを支配する速度論的各種パラメータを決定することは重要である。特に励起 $D_1$ 状態からの緩和過程に特徴がある。液相と気相で蛍光寿命が250ns程度で一定で<sup>[1]</sup>、凝縮相においてもDPMの電子励起状態は長寿命をもつ。また、液相中での蛍光量子収率は0.3程度と報告され、最も大きな収率を示す炭化水素ラジカル的一种である。これらの速度論的パラメータは置換基の導入により大きく変化する。 $\alpha$ 位に塩素原子を導入したクロロDPM(CDPM)を例にとると、気相における蛍光寿命(280ns)は無置換のDPMとほぼ同等であるのに対し、液相での寿命は2~4nsと桁違いに短い。さらに、他の置換DPMには液相中で蛍光性を示さず、単分子的な光化学反応を起こすものもある。



置換基導入に伴う励起状態の速度論的パラメータの変化は、DPMの幾何構造と関係があると考えられている。DPMの構造は2つの力のバランス:(1)ねじれた構造を好む $\sigma$ 位水素の立体反発、(2)平面化を好む $\pi$ 共役、により決定され、EPRスペクトルの観測から基底状態でねじれた構造を持っていることが知られている<sup>[2]</sup>。光化学的性質と幾何構造の関係を理解するために $D_1$ 状態の構造に関する情報が必要である。電子スペクトル中に観測される振電構造は、電子励起における基底及び励起状態間での構造変化の指標となる。そこで本研究においては、DPMおよびCDPMのレーザー誘起蛍光(LIF)励起及び分散蛍光(DF)スペクトルを観測し、低波数モードの解析を行った。

【実験】親分子を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し超音速ジェット条件とした。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下流においてXeClエキシマーレーザー(308nm)励起の色素レーザー光を照射し、ラジカルのLIF励起スペクトルを観測した。また、励起光を単一の振電準位に固定し、その蛍光を分光器を通して観測することによりDFスペクトルを得た。さらにGaussian 03プログラムを用いて量子化学計算を行った。

【結果及び考察】クロロジフェニルメタンの光分解により生成させたDPMのLIF励起スペクトル

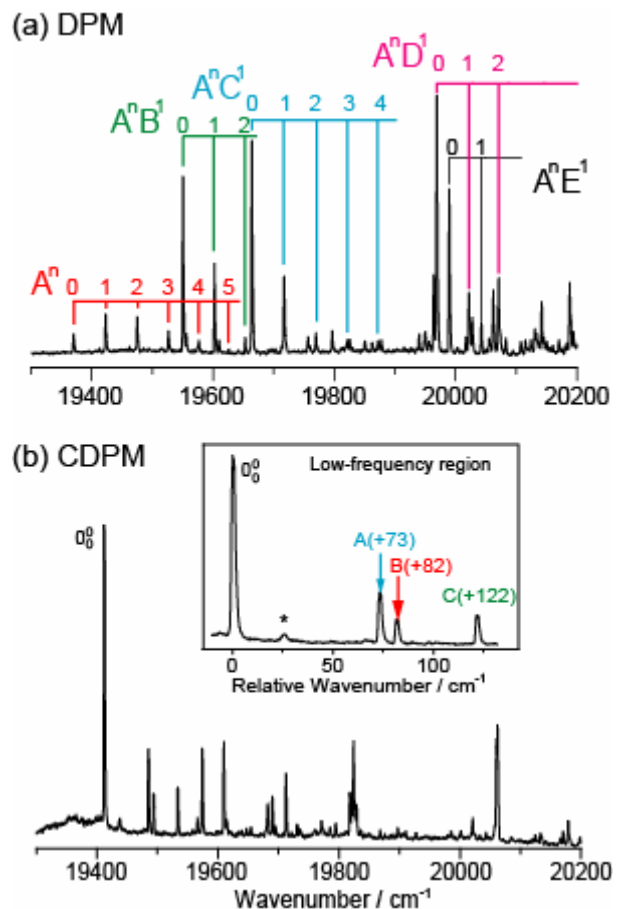


図1(a)DPM(b)CDPMのLIF励起スペクトル

ルを図 1(a) に示す。最も低端数側の  $19370\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドを  $D_1-D_0$  遷移の  $0_0^0$  バンドと帰属した。 $0_0^0$  バンドおよび B,C,D,E でしめした振電バンドから  $53\text{cm}^{-1}$  間隔の振動プログレッション ( $A^n$ ) が観測された。このようなプログレッションが観測されたことは、 $D_1-D_0$  遷移にともない A モードの振動座標に沿って大きな構造変化がおきていることをしめしている。LIF 励起スペクトル中で観測された低波数モードの帰属のために、DF スペクトルの測定を行った。

図 2(a) に  $0_0^0$  バンドを励起した DF スペクトルを示す。LIF シグナルが弱いため十分な分解能がえられなかったが、励起スペクトル中で強く観測された振動に対応すると思われるバンドがいくつか観測された。 $A^0B^1$  バンド ( $0_0^0 + 181\text{cm}^{-1}$ ) を励起した DF スペクトル (図 2(b)) では  $55\text{cm}^{-1}$  の低波数モードを含め、いくつかのバンドが観測された。これらのバンド群は、図中に線で示したような、 $206\text{cm}^{-1}$  のバンドと (a) で観測されたバンドのコンビネーションにより帰属することができる。この結果は励起状態の  $181\text{cm}^{-1}$  と基底状態の  $206\text{cm}^{-1}$  の振動が対応していることをしめしている。DPM と類似した骨格を持つベンゾフェノン、ジフェニルアミン、ベンゾフェノンケチルラジカル<sup>[3]</sup> 等との比較及び対称性の考察により、励起状態で  $53\text{cm}^{-1}$ 、基底で  $55\text{cm}^{-1}$  の振動を (フェニル基が中心炭素-フェニル基間の C-C 結合軸周りに同位相でねじれる) symmetric torsion と帰属した。基底状態の基準振動解析 (UB3LYP/6-311G(d,p)) は symmetric torsion の波数を  $55\text{cm}^{-1}$  と予測し、観測値を正確に再現した。そこで、観測・計算値の比較により他の振動モードをそれぞれ B: off-axis torsion, C: Ph-C-Ph stretch, D, E: symmetric deformations within Ph rings と帰属した。

比較として、ジクロロジフェニルメタンの光分解により生成させた CDPM の LIF 励起スペクトルを図 1(b) に示す。塩素導入によりスペクトルは大きく変化し、強い  $0_0^0$  バンドと多数の振電バンドが観測された。DPM の LIF 励起スペクトル (図 1(a)) で観測された調和的なプログレッションは観測されなかった。励起スペクトル中で  $0_0^0 \sim 150\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドへ励起した DF スペクトルを測定した。DF スペクトルの解析から、A (+73)、C (+122) バンドを不規則な間隔をもった symmetric torsion のプログレッションと帰属した。塩素導入により symmetric torsion のポテンシャルが大きく変化したことは興味深い。この変化の原因として、ねじれポテンシャルの非調和性、Fermi 共鳴、光化学反応等が考えられる。討論会では観測された振電バンドの詳細な帰属を行うとともに、基底・励起状態での幾何構造、塩素導入の効果について議論する。

#### 【参考文献】

- [1] L. J. Johnston, *Chem. Rev.* **93**, 251 (1993)
- [2] D. R. Dalton and S. A. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1194 (1969)
- [3] S. Hamatani *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1370 (2003)

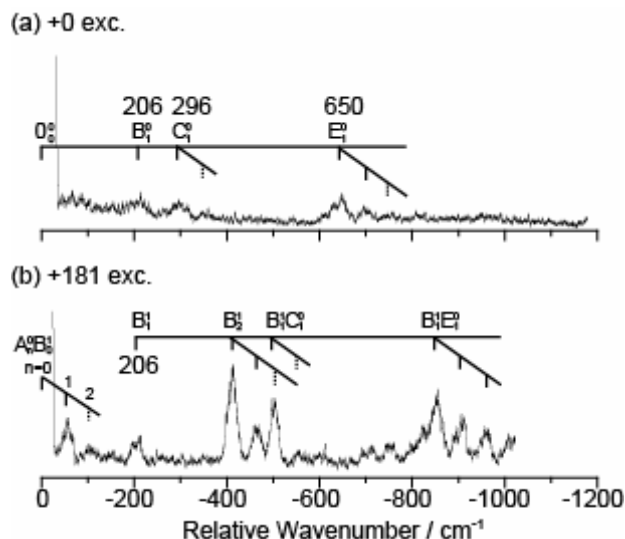


図 2 DPM の DF スペクトル。励起波数のシグナルはレーザーの散乱光を含む。(a)  $0_0^0$  バンド励起 (b)  $A^0B^1(0+181\text{cm}^{-1})$  バンド励起