

フェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターの 電子励起状態における赤外分光 (1) 赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターン

(北里大院理^a, 北里大理^b, 静岡大理^c)

清水拓駿^a・内田雅紹^a・木暮良樹^b・笠原康利^b・松本剛昭^c・石川春樹^b

Infrared spectroscopy on the electronic excited state of phenol-alkylsilane
dihydrogen-bonded clusters (1)

Franck-Condon-like band patterns in infrared transitions

(Kitasato Univ.^a, Shizuoka Univ.^b) Takutoshi Shimizu^a, Masaaki Uchida^a, Yoshiki Kigure^a,
Yasutoshi Kasahara^a, Yoshiteru Matsumoto^b, Haruki Ishikawa^a

We have analyzed the Franck-Condon band patterns observed in the infrared spectra of the electronic excited states of phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters. In the case of the phenol-*t*-butyldimethylsilane cluster, the band patterns simulated based on the Franck-Condon factors for the intermolecular vibrational mode have reproduced the observed patterns very well. This behavior indicates the interaction between the OH stretch and intermolecular vibrational modes.

【序】 気相分子クラスターは分子間相互作用を詳細に調べるのに適した系である。近年の赤外分光および量子化学計算手法の発達により、数多くの水素結合クラスターの構造が明らかとなった。現在では、弱い水素結合についての研究も進められている。その1つに二水素結合がある。二水素結合とは、正負逆の部分電荷をもつ2つの水素原子間にはたらく水素結合である。我々は種々のフェノール-アルキルシランクラスターを対象として、Si-H \cdots H-O型二水素結合に関する分光研究を行ってきた[1,2]。これまでの研究から、Si-H \cdots H-O型二水素結合クラスターでは二水素結合と分散相互作用が競争していることが明らかとなった。そこで、フェノールの電子励起による両者のバランスの変化が二水素結合強度に与える効果を調べることを目的として、電子励起状態における赤外分光を行った[3]。その過程で、赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターンを観測し、その解析を行ったので報告する。

【実験及び計算】 本研究ではフェノールと *t*-ブチルジメチルシランの二水素結合クラスター (PhOH-BDMS) を対象とした。S₁ 状態の赤外スペクトルは紫外-赤外二重共鳴法を用いて測定した。S₀ 状態および S₁ 状態における構造最適化、振動数解析は Gaussian 09 および Gaussian 16 を用いた(TD-)DFT 計算により行った。汎関数には CAM-B3LYP に経験的分散相互作用の補正 (GD3BJ) を加えたものを用い、基底関数は基本的に 6-311++G(3d,2p)を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 に PhOH-BDMS の蛍光励起スペクトルを示した。PhOH 単量体の 0-0 バンドよりも低波数側に明瞭な約 12 cm⁻¹ 間隔のプログレッションを示す異性体が確認された。このプログレッションを与える分子間振動モードを“*a*”とする。DFT 計算および電子遷移における Franck-Condon 解析の結果、この異性体の構造と分子間振動モード“*a*”を決定した。クラスターの構造は Fig. 2 に示した。モード“*a*”は、おおよそ二水素結合を支点として PhOH と BDMS が蝶番のように近づいたり離れたりする運動である。

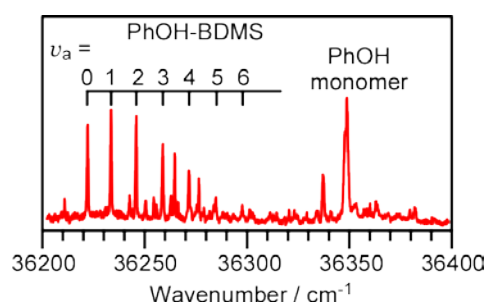


Fig. 1 PhOH-BDMS 二水素結合
クラスターの蛍光励起スペクトル

次に、プログレッションの各バンドを励起に用いて、 S_1 状態における OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。Fig. 2 にその結果を示した。図から明らかなように、OH 伸縮遷移の始点となる分子間振動準位が異なると、バンドパターンが大きく変化することがわかった。過去の文献[4,5]を参考にすると、このパターンは OH 伸縮遷移に伴う分子間振動モード“ a ”の Franck-Condon 強度が反映されたもの (Franck-Condon 様パターン) と解釈された。

通常赤外遷移では、1つの振動モードのみが励起し、他のモードは励起しない。しかしながら、この場合は OH 伸縮の励起に伴い、モード“ a ”の平衡位置、振動数に変化が生じ、 $\Delta v_a \neq 0$ となったと考えられる。この状況は OH 伸縮振動の振動数が分子間振動モードの振動数に比べて遥かに大きいため、OH 伸縮励起が電子励起のように振る舞い、分子間振動モードの強度が Franck-Condon 因子で決定されるという見方ができる。

この考え方が正しいかどうかを確認するために、バンド強度のシミュレーションを行った。平衡位置にずれがあり、振動数が異なる2つの調和振動子間の重なり積分の計算方法は文献[6]に与えられているものを用いた。 $v_{OH} = 0$ と 1 の2つの状態における分子間振動の振動数に実測の値を用いると未知のパラメータは平衡位置のずれ d のみとなる。そこで、スペクトル中の各バンドの積分強度を再現するように非線形最小二乗法により d と各バンドの強度を求めた。実測のバンドの面積強度と得られた Franck-Condon 因子を Fig. 4 に示す。質量加重座標として $d = 1.51 \text{ amu}^{1/2} \text{ \AA}$ が得られた。OH 伸縮の励起でモード“ a ”の換算質量がほとんど変化しないと仮定し DFT 計算で得られた換算質量 4.292 amu を用いると、平衡位置のずれは 0.73 \AA となった。

この Franck-Condon 様バンドパターンが現れる主たる原因は OH 伸縮の励起により分子間振動モードの平衡位置がずれることによる。詳細は講演で発表するが、このずれは OH 伸縮と分子間振動の間の非調和カップリングにより定性的に説明され、DFT 計算でもカップリングを示す結果が示唆されている。

[1] Ishikawa, *et al. J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).

[2] Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).

[3] 清水ら, 第12回分子科学討論会, 4A12 (2018).

[4] Heine, *et al. J. Phys. Chem. A* **118**, 8188 (2014).

[5] Zabuga, *et al. J. Phys. Chem. A* **119**, 10494 (2015).

[6] Lee, *et al. J. Mol. Spectrosc.* **256**, 279 (2009).

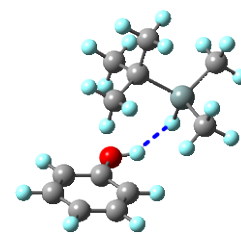


Fig. 2 PhOH-BDMS 二水素結合クラスターの最適化構造

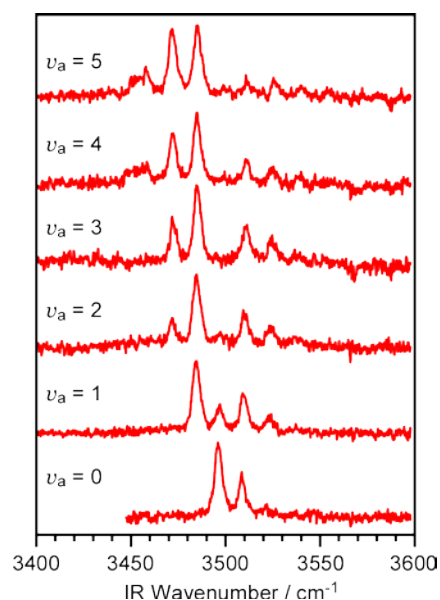


Fig. 3 PhOH-BDMS 二水素結合クラスターの S_1 状態における赤外スペクトル。 $v_{OH} = 0$ におけるモード“ a ”の量子数は図中に示した通りである。

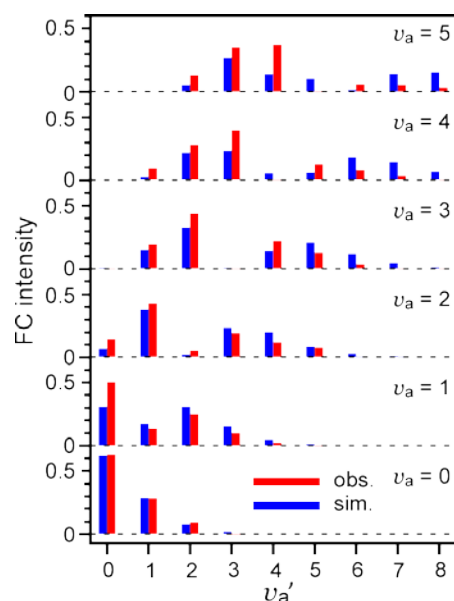


Fig. 4 実測のバンド強度と Franck-Condon 強度の比較