

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 (2) Franck-Condon 様バンドパターンにおける Duschinsky 効果

(北里大院理^a, 北里大理^b, 静岡大理^c)

○内田雅紹^a・清水拓駿^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 (2)

Duschinsky effect in the Franck-Condon-like band patterns

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

We have analyzed the Franck-Condon-like band patterns observed in the infrared spectra of the electronic excited states of phenol-ethyltrimethylsilane dihydrogen-bonded cluster. In the present case, we have involved effects of the Duschinsky rotation as well as the displacements of the equilibrium positions for the $\nu_{\text{OH}} = 0$ and 1 states. The analysis involving the Duschinsky effect well reproduced the band patterns observed. A quite similar behavior has been observed and analyzed for the phenol-triethylsilane dihydrogen-bonded cluster.

【序】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、フェノール-*t*-ブチルジメチルシラン (PhOH-BDMS) 二水素結合クラスターにおいて、 S_1 状態における赤外 OH 伸縮振動バンドを測定したところ、分子間振動モードの遷移を伴う特異なバンドパターンを見出した。解析の結果、この挙動は、OH 伸縮の励起に伴い分子間振動の平衡位置にずれが生じ、分子間振動に関する Franck-Condon 因子によってバンドパターンが決定される Franck-Condon 様バンドパターンであると解釈された[3]。この赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターンは種々のフェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターで見られることがわかった。PhOH-BDMS では OH 伸縮振動と 1 つの分子間振動モード (“*a*”とする。) とのカップリングとして解釈できたが、アルキルシランをエチルジメチルシラン (EDMS), トリエチルシラン (TES) にすると、2 つの分子間振動モードが寄与していると考えられた。そこで、本研究では、PhOH-EDMS, TES の S_1 状態の赤外遷移における Franck-Condon 様バンドパターンを Duschinsky 効果も考慮した解析を行ったので、その結果を報告する。

【実験及び計算】 S_1 状態の赤外スペクトルは紫外-赤外二重共鳴分光法を用いて測定した。その他の実験及び計算の詳細は先行の講演[3]と同じなので、省略する。

【結果と考察】Fig. 1 に PhOH-EDMS 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 17 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。DFT 計算および電子遷移における Franck-Condon 解析の結果、このプログレッションを与える分子間振動モードは PhOH-BDMS において OH 伸縮とカップルする分子間振動モード “*a*” と同じような振動であることが明らかとなった。PhOH-EDMS クラスターの最安定構造は Fig. 2 に示した。このプログレッションを紫外励起

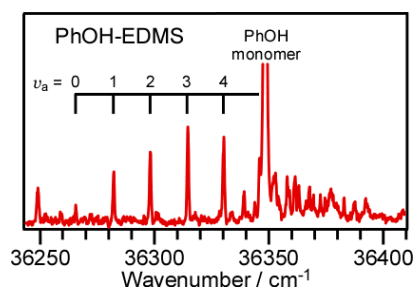


Fig. 1 PhOH-EDMS 二水素結合クラスターの蛍光励起スペクトル

に用いて測定した S_1 状態の OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを Fig. 3 に示した。Fig. 3 のスペクトルでは横軸を S_1 状態における振動エネルギーにしている。PhOH-BDMS と同様に Franck-Condon 様のバンドパターンが得られた。図に示した帰属のようにモード“a”に加えてもう 1 つの分子間振動モード“b”の寄与が明らかとなった。DFT 計算によるとモード“b”は、PhOH と EDMS がねじれるような分子間振動であることがわかった。

先行の講演で発表した PhOH-BDMS と同様に、Franck-Condon 様パターン解析を行った。上述のように PhOH-EDMS では OH 伸縮の赤外バンドに 2 つの分子間振動“a”、“b”が寄与している。そこで、通常の電子遷移における Franck-Condon 強度の解析と同様に、これら 2 つの振動モードの平衡位置のずれと Duschinsky 効果を考慮した解析を行った。ここでも分子間振動には調和振動子を仮定した。調和振動子を用いた 2 つの振動モードに関する Franck-Condon 因子の計算は文献 4 に従った。計算には、OH 振動遷移前および遷移後のモード“a”、“b”の振動数 $\omega_a, \omega_b, \omega'_a, \omega'_b$ 、平衡位置のずれ d_a, d_b 、Duschinsky 回転角 θ の 7 つのパラメータが必要である。そのうち、遷移前後の“a”、“b”の各振動数には実測の値を用い、残りの 3 つをフィッティングパラメータとして、最小二乗法によりパラメータを決定した。得られたパラメータ (Table 1) を用い、実測の平均的なバンド幅 (FWHM 4 cm^{-1}) を用いてシミュレーションしたスペクトルを Fig. 4 に示した。スペクトルからもわかるように、実測のスペクトルをよく再現することができた。解析で得られたずれの大きさ、Duschinsky 回転角を考慮すると、基本的には PhOH-BDMS と同様にモード“a”の寄与が主であり、Duschinsky 効果によってモード“b”が励起したバンドが現れたと考えられる。講演では、PhOH-TES の結果も併せて発表する。

Table 1. 分子間振動モードに関するパラメータ

	mode “a”	mode “b”
ω / cm^{-1}	16.6 (fixed)	20.4 (fixed)
ω' / cm^{-1}	14.8 (fixed)	18.8 (fixed)
$ d / \text{amu}^{1/2} \text{ \AA}$	1.40	0.29
θ / degree	25.4	

- [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 20 回分子分光研究会, L22 (2019).
 [4] Lee, *et al. J. Mol. Spectrosc.* **256**, 279 (2009).

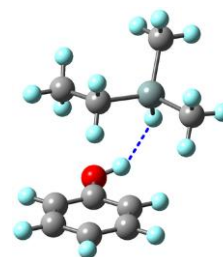


Fig. 2 PhOH-EDMS 二水素結合クラスタの最適化構造

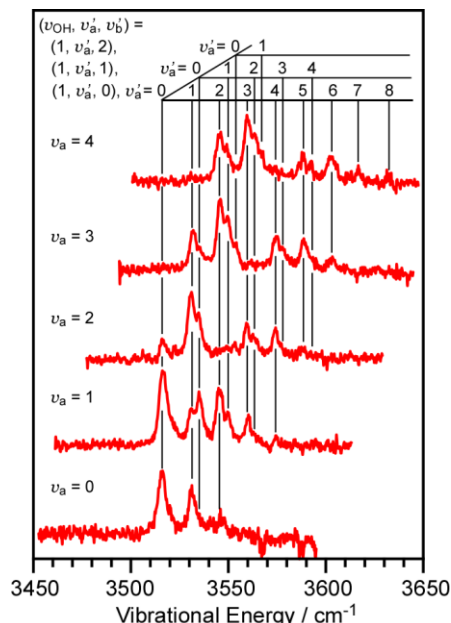


Fig. 3 PhOH-BDMS 二水素結合クラスタの S_1 状態における赤外スペクトル。横軸は S_1 状態における振動エネルギーとした。

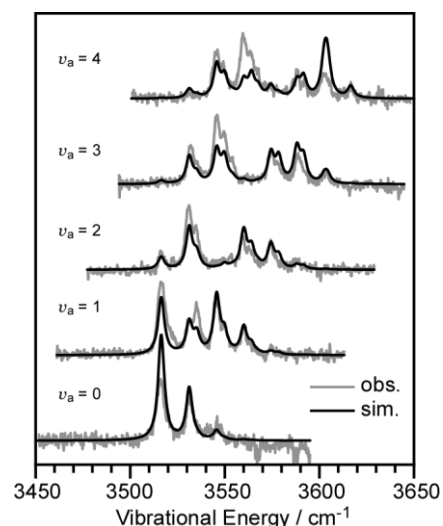


Fig. 4 実測のバンド強度と Franck-Condon 強度の比較