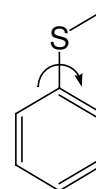


## チオアニソール分子の超高分解能レーザー分光

(東工大院・理工<sup>1</sup>、京大院・理<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>)○長坂 茉莉子<sup>1</sup>、鈴木 正<sup>1</sup>、  
市村 禎二郎<sup>1</sup>、馬場 正昭<sup>2</sup>、笠原 俊二<sup>3</sup>、川内 進<sup>1</sup>

【序論】チオアニソールはアニソールの O 原子を S 原子に置換した基本的な芳香族分子である。チオアニソールの分子構造については実験・理論の両面から研究が行われており、C(sp<sup>2</sup>)-S 結合の内部回転により垂直形と平面形の 2 つの回転異性体が存在することが示唆されている。しかし、理論計算においては、内部回転のポテンシャルが計算方法や基底関数により大きく異なるということが知られている。また、実験においてもそれぞれ異なった結果が報告されており、最安定構造はいまだに明らかにされていない。我々はこれまでに、蛍光分光と量子化学計算による研究により、基底状態では SCH<sub>3</sub> 基がベンゼン平面内に位置している平面形が最安定構造である事を明らかにした[1]。本研究では、回転遷移を分離した超高分解能スペクトルを測定し、電子励起状態における分子構造と緩和ダイナミクスについて検討した。



チオアニソール

【実験手法】チオアニソールを 150°C に加熱し、その蒸気を Ar 気体と混合してパルスノズルから真空チャンバーの中に噴き出して超音速ジェットを生成し、スキマーとスリットを用いて並進方向の分布を小さくして、単一モード UV レーザー光と直交させた。これによって、スペクトル線のドップラー幅を極めて小さくすることができる。光源には、cw YVO<sub>4</sub> レーザー (Spectra Physics, Millennia X, 532nm 10 W) 励起の単一モード色素リングレーザー (Coherent CR699-29, Rhodamine-6G,  $\Delta E = 0.00003 \text{ cm}^{-1}$ ) を用い、その出力光を第二高調波発生用の外部共振器 (Spectra Physics, WavetrainSC) に導いて UV 光を得た。出力は 40 mW である。分子からの蛍光は光電子増倍管に集光し、光子計数法によって蛍光強度を検出した。レーザー光の波数を連続掃引しながらその強度変化を観測し、超高分解能蛍光励起スペクトルを測定した。

【結果と考察】チオアニソール分子の S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 遷移の 0-0 バンドについて超高分解能レーザー分光を行い、回転線まで分離した蛍光励起スペクトルを 34498.1 ~ 34505.7 cm<sup>-1</sup> の領域で観測した(図 1)。得られたスペクトルの線幅は約 120 MHz であった。観測したスペクトル全体のパターンからこのバンドは、b 軸方向に遷移モーメントをもつ B-type 遷移であることがわかった。

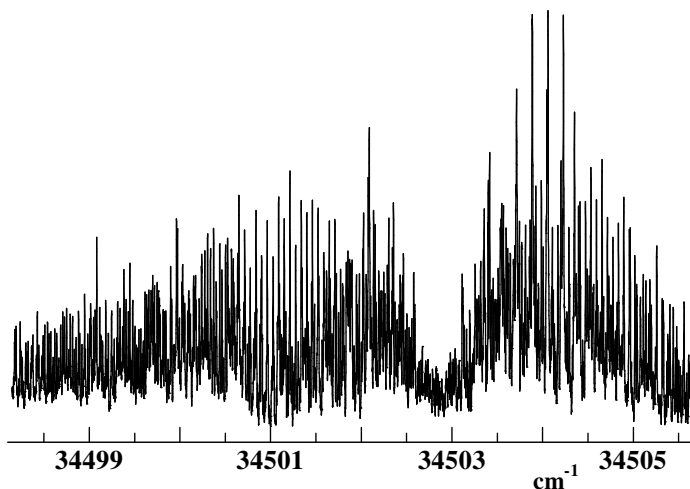


図 1. チオアニソール分子の 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトル

観測されたスペクトル中の回転線の帰属を行った結果、 $P$  枝について 512 本、 $R$  枝について 163 本の回転線を帰属する事が出来た。各回転線の絶対波数から励起状態の分子定数を決定した。マイクロ波による研究で報告されている回転定数[2]を基底状態に、スペクトル解析から決定した回転定数を励起状態に用いて計算を行い、測定した超高分解能蛍光励起スペクトルと比較した。図 2 に  $P$  枝の領域の超高分解能スペクトルの一部を示す。上段が

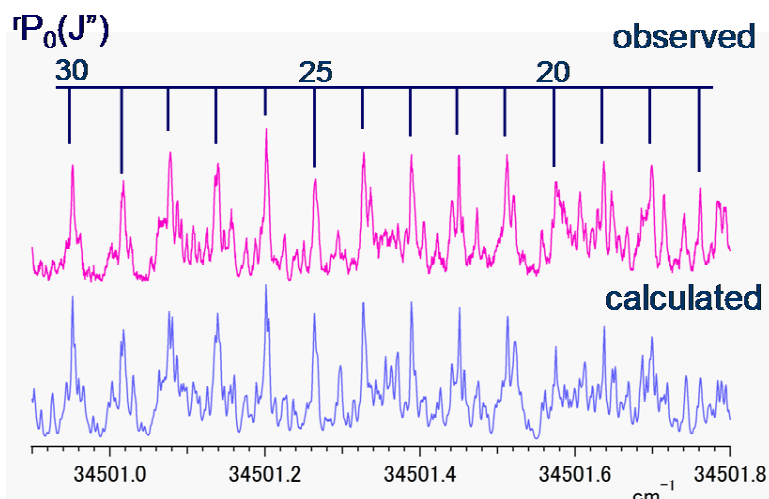


図 2. チオアニソール分子の 0-0 バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルの一部

観測されたスペクトルとその帰属の一部で、下段が計算して得られたスペクトルであり、細部にわたり良い一致を示している。現在、各回転遷移の帰属を行うとともに基底状態のより正確な回転定数の決定を試みている。

次に、0.46 および 1.0 Tesla の外部磁場を印加して超高分解能スペクトルの測定を行った。磁場によるスペクトル線の変化(Zeeman 分裂)を調べたところ、線幅の広がりほとんど見られなかった。このことから、励起三重項状態とのカップリングは非常に弱いと考えられる。また、スペクトルの線幅から蛍光寿命は約 1 ns と見積もられた。アニソールでは 0-0 バンドの蛍光寿命は 19.9 ns であるのに対し[3]、チオアニソールでは蛍光寿命が非常に短くなっている事から無放射緩和が促進されているものと考えられる。一般に、S 原子のような重原子を含む分子では、スピン-軌道相互作用が大きくなり項間交差が促進されることが知られている。しかし、チオアニソール分子では、主な無放射緩和過程は励起三重項状態への項間交差ではなく基底状態への内部転換であると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] M. Nagasaka-Hoshino, T. Isozaki, T. Suzuki, T. Ichimura, S. Kawauchi, *Chem. Phys. Lett.*, **457** (2008) 58.
- [2] B. Velino, S. Melandri, W. Caminati, P. G. Favero, *Gazz. Chim. Ital.* **125** (1995) 373.
- [3] R. Matsumoto, K. Sakeda, Y. Matsushita, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Mol. Struct.*, **735-736** (2006) 153.