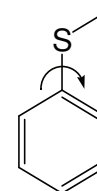


## チオアニソールの分子構造と低波数振動モードの帰属

(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>) 〇長坂 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 non-planar 体と planar 体の2つの回転異性体が存在することが示唆されている。また、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。我々



チオアニソール

はこれまでに、レーザー誘起蛍光分光法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 planar 体が最安定構造である事を明らかにした[1]。また、低波数領域に特徴的な振動モードが観測された。本研究では、電子励起状態における分子構造の解明と低波数振動モードについて分光学的知見を得ることを目的として、量子化学計算と回転遷移を分離した超高分解能スペクトルの測定を行った。

【実験】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 レーザー光と直交入射させた。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 Xs, 532 nm, 8W) 励起の単一モード色素リングレーザー (Coherent CR699-29, Rhodamine-6G,  $\Delta E = 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ ) 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 30 mW である。光励起状態の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。また、量子化学計算は Gaussian03 を用いて行った。

【結果と考察】図 1 にチオアニソールの蛍光励起スペクトルを示す。最も低波数側に観測された強いバンドを 0<sup>0</sup> バンドと帰属した。スペクトル解析と量子化学計算との比較・検討から、各振電バンドを帰属することができた。その結果、低波数振動は特徴的な面外振動モード T と 10b の倍音であることがわかった。類似物質であるアニソール分子では、モード 10b<sup>2</sup> は 0<sup>0</sup> + 299 cm<sup>-1</sup> に

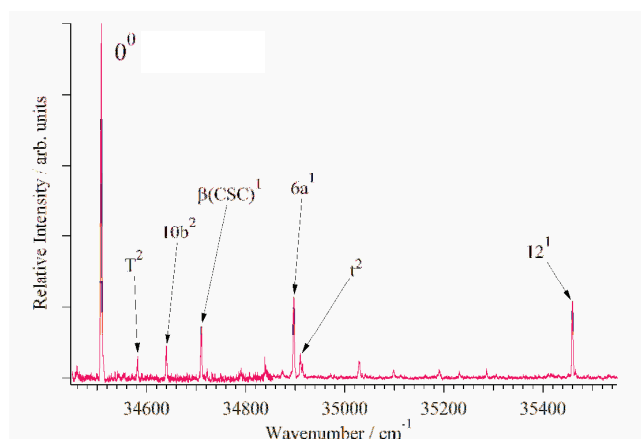


図 1 チオアニソールの蛍光励起スペクトル

観測される[2]。チオアニソールでは  $0^0 + 131 \text{ cm}^{-1}$  に観測されており、大きく低波数シフトしていることがわかった。このことから S 原子置換により電子状態が変化していることが考えられる。

チオアニソール分子の  $S_1 \leftarrow S_0$  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  $34498.1 \sim 34505.7 \text{ cm}^{-1}$  の領域で観測した(図 2)。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。

観測されたスペクトル中の回転線の帰属を行ったところ、約 1000 本の回転線を帰属する事ができ、 $S_0$ ,  $S_1$  状態の分子定数を高い精度で決定することができた。その結果、チオアニソールの  $S_0$ ,  $S_1$  状態における最安定構造は planar 体であることがわかった。

量子化学計算を用いて、チオアニソールの  $S_1$  状態の構造最適化を行った。その結果、CASSCF(8,8)/6-31G(d)法では  $\text{SCH}_3$  基がベンゼン平面に対してねじれた non-planar 体が最安定であると予測された。一方、より高レベルな CASSCF(8,8)/cc-pVTZ 法では、最安定構造として  $S_0$  状態と同じ planar 体が得られた。それぞれの最安定構造を用いて回転定数を求め、スペクトル解析から決定した回転定数と比較した。その結果、non-planar 体はあまりよい一致が見られなかったが、planar 体の回転定数は実験結果とよく一致した。

以上のことから、 $S_1$  状態におけるチオアニソールの最安定構造は planar 体と結論した。次に、 $0^0 + 131 \text{ cm}^{-1}$  バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルを  $34627.1 \sim 34640.7 \text{ cm}^{-1}$  の領域で観測した(図 3)。このバンドは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。現在、低波数振動バンドの各回転遷移の帰属を進めている。

以上のことから、 $S_1$  状態におけるチオアニソールの最安定構造は planar 体と結論した。

次に、 $0^0 + 131 \text{ cm}^{-1}$  バンドの超高分解能蛍光励起スペクトルを  $34627.1 \sim 34640.7 \text{ cm}^{-1}$  の領域で観測した(図 3)。このバンドは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。現在、低波数振動バンドの各回転遷移の帰属を進めている。

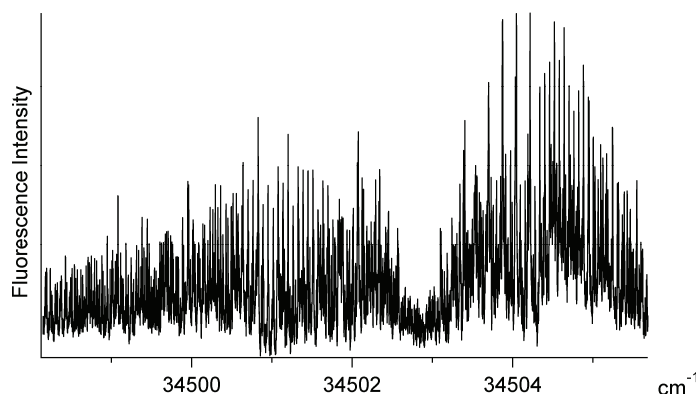


図 2. チオアニソール分子の  $0^0$  バンドの超高分解能蛍光励起スペクトル

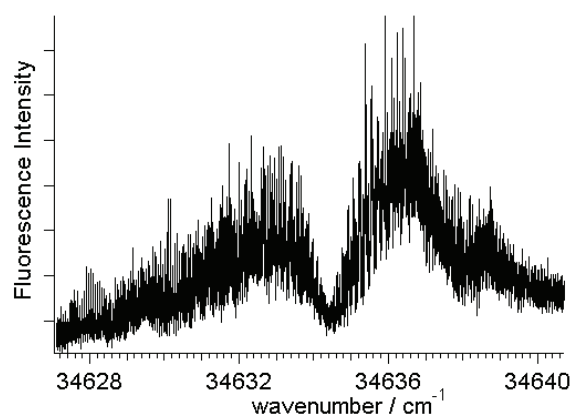


図 3 チオアニソール分子の  $0^0 + 131 \text{ cm}^{-1}$  バンドの超高分解能蛍光励起スペクトル

#### 【参考文献】

[1] M. Nagasaka-Hoshino, T. Isozaki, T. Suzuki, T. Ichimura, S. Kawauchi, *Chem. Phys. Lett.*, 457 (2008) 58.

[2] R. Matsumoto, K. Sakeda, Y. Mastushita, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Mol. Struct.*, 735-736 (2005) 153.