

【序】フェノキシラジカル($C_6H_5\cdot O$; $\phi\cdot O$)は、ベンジルラジカル($\phi\cdot CH_2$)と等電子構造をもつ化学種であり、チオフェノキシラジカル($\phi\cdot S$)は、これらと等原子価構造を有するラジカルである。これまで、 $\phi\cdot O$ に関しては、吸収スペクトル、ラマンスペクトルや *ab initio* 量子化学計算など、実験や計算の両面から数多くの研究が報告されているのに対し、 $\phi\cdot S$ に関する研究は、G. Porter と F. J. Wright による最初の観測¹⁾以後、5報に満たない。しかしながら、 $\phi\cdot S$ は $\phi\cdot O$ とは異なり、ケイ光性であるという大きな特徴を有し、レーザー誘起ケイ光法(Laser Induced Fluorescence; LIF)という高感度・高分解能分光手法が適用可能であるばかりでなく、ケイ光を利用した分光学的手法により励起状態ダイナミクスに関する情報も取得可能であるという大きな長所を有する。本研究では、ArF レーザー光分解法を用いて、 $\phi\cdot S$ を超音速自由噴流中に極低温状態で生成させ、その可視部の電子遷移に関する LIF スペクトルを測定し、そのスペクトル解析からこの電子遷移が $D_2\ 1^2A_2 - D_0\ 1^2B_1$ 遷移であることを帰属し、また、 $D_2\ 1^2A_2$ 励起状態における緩和過程を検討した。

【実験】 $\phi\cdot S$ は親分子としてチオフェノール($\phi\cdot SH$)を用い、ノズルオリフィスの直下における ArF レーザー光分解法により生成させた。LIF はノズルオリフィスの下流、およそ 40 mm で観測した。単一振電準位(Single Vibronic Level; SVL)からのケイ光スペクトルの測定は、LIF を 500 mm 分光器で分光して測定した。高分解能スペクトルの測定の際には、色素レーザーの共振器内にエタロンを挿入し、レーザーエネルギー幅の狭帯域化を図った($\sim 0.02\ cm^{-1}$)。

【結果】測定した $\phi\cdot S$ の LIF 励起スペクトルを図 1 に示す。分散ケイ光スペクトルの測定から、 0_0^0 と $6b_0^1$ バンドが帰属できた。これら以外のバンドに関しては、芳香族分子に特徴的に現れる振動モードにより比較的容易に帰属できた。振動構造には、芳香族分子が一般的にもつ $6a$ 全対称モードのプロGRESSIONが顕著に現れている。非全対称モードである $6b_0^1$ が 0_0^0 より強く観測されているが、これはベンジルと同様、振電相互作用によると考えられる。高分解能スペクトルを測定した結果、 0_0^0 は a type の回転構造であることが明らかとなり、観測している電子遷移は $D_2\ 1^2A_2 - D_0\ 1^2B_1$ 遷移($\pi^* \leftarrow \pi$)であると帰属できた。

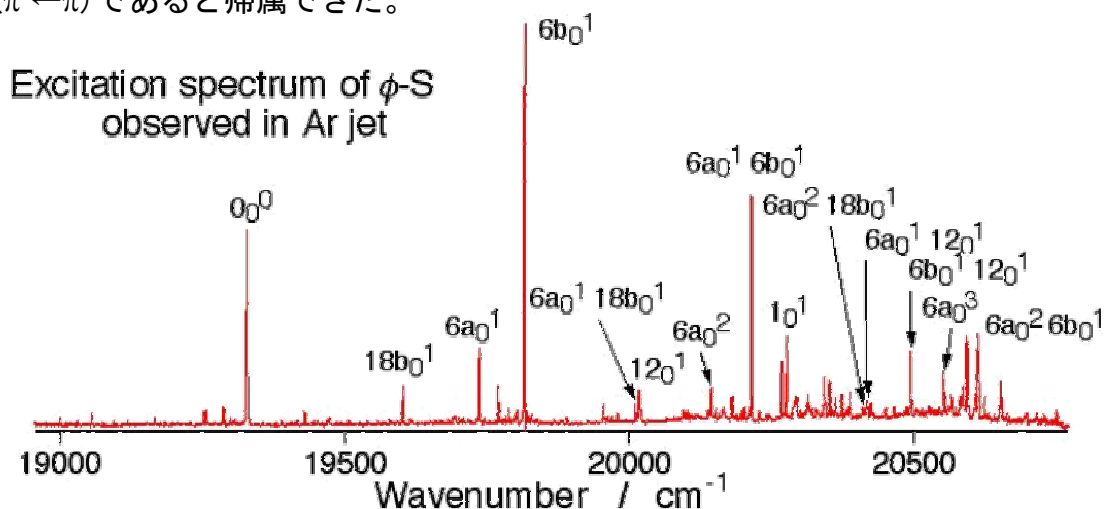


図 1 $\phi\cdot S$ の LIF 励起スペクトル

0_0^0 バンドのケイ光寿命は、約 10 ns と極めて短く、等原子価構造をもつベンジル(1.86 μ s)に比べて 2 桁以上短い。また、図 1 の測定したエネルギー領域内において、ケイ光寿命は、振電エネルギーの増加に依存して顕著に短くなる変化が観測された。ケイ光寿命に振動モード依存は観測されなかった。ケイ光減衰内に励起直後と一定時間後の 2 つの時刻に短いゲートを掛けスペクトルを測定し、ゲート内

の(短い)領域においては、減衰定数が等しいという近似を採用すると 2 つの時間分解スペクトルから(0_0^0 バンドを基準とした相対的な)ケイ光量子収率が求まる(図 2)。量子収率の式①を一見し、試みに量子収率と振電エネルギー E の関係を Fermi-Dirac

$$\frac{rel I_{vib}}{rel I_{0_0^0}} = \frac{k'_{rad}}{k'_{rad} + k'_{reac}} = \frac{1}{1 + k'_{reac}/k'_{rad}} \quad (1)$$

$$(F.D.) = \frac{1}{1 + \exp((E - C_1)/C_2)} \quad (2)$$

分布の式②にあてはめると比較的良いフィットが得られ(図中点線)、求まったパラメタも妥当な誤差(1 σ)を示した。しかし、収率と振電エネルギーの関係は、Fermi-Dirac

$$(RRKM) = \frac{1}{1 + v \left(1 - \frac{E_{act}}{E - E_0} \right)^{30-1}} \frac{1}{k'_{rad}} \quad (3)$$

分布式では説明できない。そこで、 ϕ -O に対し提案されている D_2 状態からの異性体を経由した分解過程^{2,3)}を考慮し、単分子分解過程に関する RRKM 理論(等価調和振動子近似を採用したため、実際には RRK 理論、③式)で解析すると、これでも良いフィットが得られた(図中実線)。求まったパラメタには誤差が大きい、その最適値を用いて、 D_2 状態における分解過程に関するエネルギー状態図が得られる(図 3)。 D_2 の振電エネルギーを考慮すると、

得られた活性化エネルギー($E_{act} = 900 \text{ cm}^{-1}$)は、過小評価されているようにも見えるが、これは RRKM モデルに起因する。 k'_{rad} を 0_0^0 バンドのケイ光寿命 11 ns から 10^8 s^{-1} と見積もると、反応座標の振動モード ν は、分子振動としては、超低振動の 43 cm^{-1} と求まる。反応中間体の、しかも、反応に関与する振動モードであり、極めて低い振動数であることは間違いないと思われる。

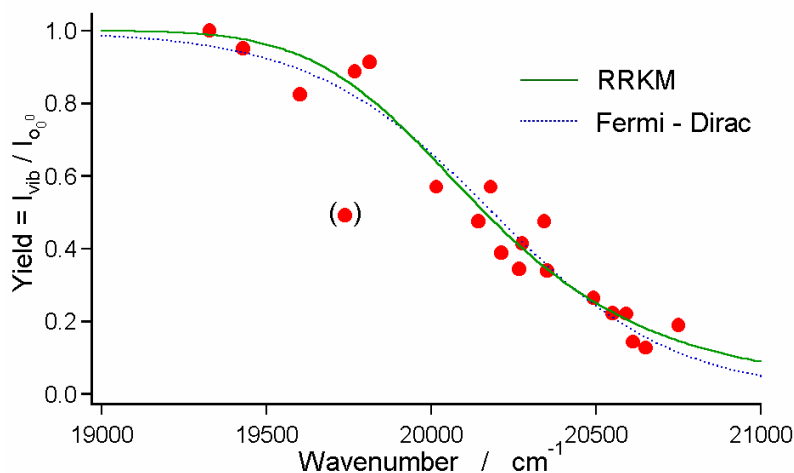


図 2 相対的ケイ光量子収率

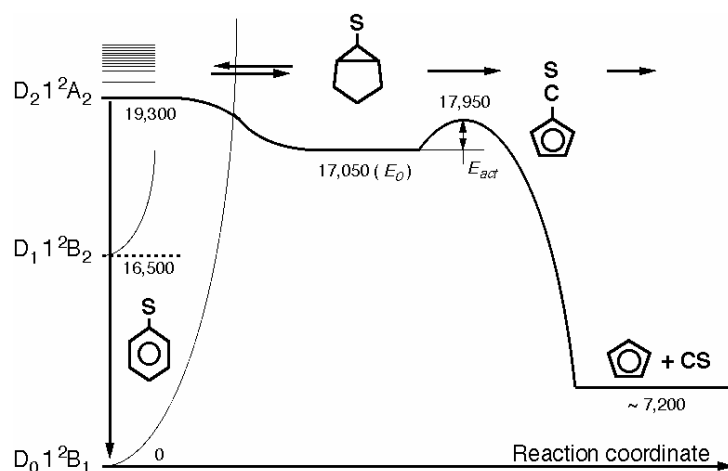


図 3 ϕ -S のエネルギーダイアグラム

¹⁾ G. Porter and F. J. Wright, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1469 (1955).

²⁾ S. Olivella, A. Sole, and A. Garcia-Raso, *J. Phys. Chem.* **99**, 10549 (1995).

³⁾ R. Liu, K. Morokuma, A. M. Mebel, and M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **100**, 9314 (1996).