

4Pp076 超音速ジェット中におけるアニソール分子の励起状態緩和ダイナミクスの研究

(東工大院理工) ○松本 龍、鈴木紀久、酒田耕作、松下慶寿、鈴木 正、市村禎二郎

【序】アニソール分子はフェノール分子のヒドロキシル基をメトキシ基で置換した化合物であり、基礎的な芳香族分子の一つである。気相のフェノールの最低励起一重項 (S_1) 状態からの緩和過程は内部変換が支配的であり($\Phi_{IC} \sim 0.5$)、これは OH 伸縮振動が内部変換のアクセプティングモードになっていることに起因するということがよく知られている。一方、アニソール分子にはこの OH 基がないために内部変換はほとんど起こらず、項間交差が支配的な緩和過程になると考えられている ($\Phi_{ISC} \sim 0.7$)。そして両者の放射失活速度定数はほとんど変わらないことから[1]、メトキシ基がもつ何らかの性質により項間交差の量子収率が增大するものと考えられる。

以上の観点から本研究ではアニソール分子の S_1 状態からの緩和過程を詳細に調べるため、レーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル、単一振電準位分散蛍光 (DF) スペクトル、および蛍光寿命測定を超音速ジェット条件下で行った。また各振電バンドの帰属を行うため、分子軌道計算の結果を用いて考察した。

【実験】アニソール蒸気と Ne の混合ガスをパルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光としては Nd^{3+} :YAG レーザー (355nm) 励起の色素レーザーを倍波にしたものを用いた。励起状態からの蛍光は光電子増倍管で検出し、信号をボックスカー積分器で積算した。各振電バンドからの蛍光の時間減衰をデジタルオシロスコープで積算して、コンボリューション法により蛍光寿命の解析を行った。

【結果および考察】ジェット冷却されたアニソール分子の LIF 励起スペクトルを図 1 に示した。 S_1-S_0 遷移の 0^0 バンドが 36383cm^{-1} に観測され、それより高波数側に多数の振電バンドが見られた。DF スペクトルの測定及び分子軌道計算による振動解析から各振電バンドの帰属を行い、表 1 にまとめた。解析の結果、励起状態では 6a と 6b、16a と 10b の振動モード間で強いミキシングが起きていることが初めて明らかとなった。

図 2 に各振電バンドの無放射失活速度定数の値を 0^0 バンドからの相対エネルギーに対してプロットしたグラフを示す。ここで計算に用いた放射失活速度定数の値は液相のデータ[1]から 2.89×10^7 (sec^{-1}) として、この値が各振電バンドで等しいものと仮定した。図から相対エネルギーの増加と共に無放射失活の速度が増加していることがわかる。面外振動のバンドでは、ほぼ同じ相対エネルギーにある面内振動のバンドと比較して速度定数が大きくなっていることが明らかとなった。その中でも特に 0^0 バンドから 400cm^{-1} のところに観測されたメチル基内部回転モードのバンドにおける緩和速度の増大が顕著である。序文で述べたようにアニソール分子では内部変換の量子収率は非常に低いため、この無放射緩和速度の増加は項間交差の速度の変化に起因していると考えてよい。すな

わち、アニソール分子では面外振動により項間交差が促進されているということが言える。発表では項間交差のメカニズムについて詳しいディスカッションをする予定である。

[1] S.L.Murov, I. Carmicael, G.L.Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd ed., Revised and Expanded (Marcel Dekker, New York, 1993)

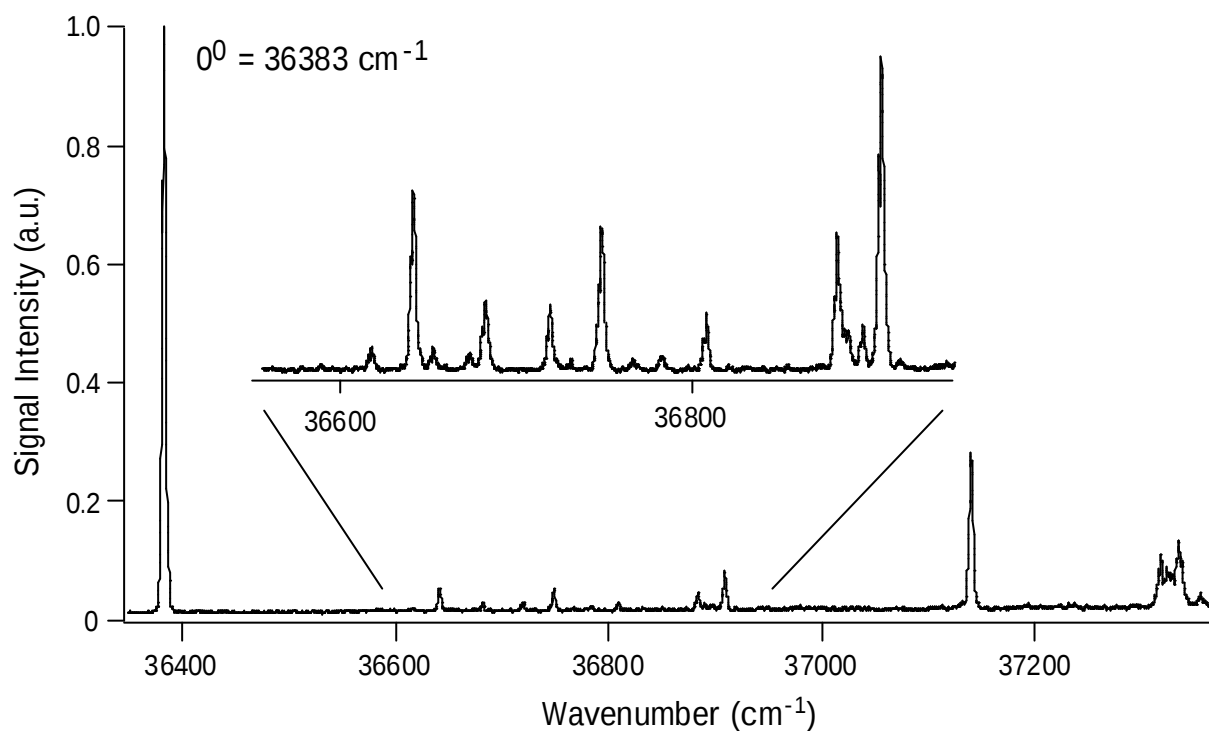


図 1 アニソール分子の LIF 励起スペクトル

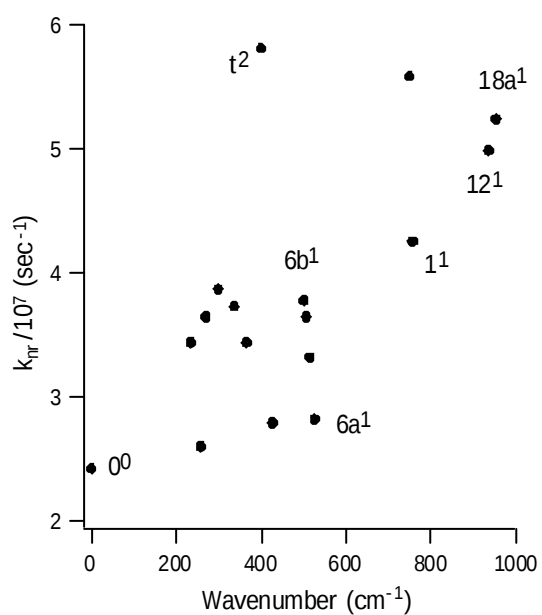


図 2 相対エネルギーと蛍光寿命

Position / cm ⁻¹	Assignment	Position / cm ⁻¹	Assignment
36383	0 ⁰	+ 425	15 ¹
+ 234	β(COC) ¹ ...10b ¹ T ¹	+ 500	6b ¹ ...?
+ 258	β(COC) ¹ ...10b ¹ T ¹	+ 506	6b ¹ ...?
+ 269	16a ¹ T ¹	+ 515	6a ¹ ... β(COC) ²
+ 300	10b ²	+ 526	6a ¹ ... β(COC) ²
+ 336	10b ¹ 16a ¹	+ 756	1 ¹
+ 366	16a ²	+ 935	12 ¹
+ 400	t ²	+ 953	18a ¹

表 1 振電バンドの帰属 (セTはそれぞれメチル基とメトキシ基の内部回転モードを表す)