

4D15 超音速ジェット下でのアニソール分子の電子スペクトルと励起状態ダイナミクス (東工大院理工) 松本 龍, 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 ($\tau_{IC} \sim 0.5$)、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 ($\tau_{ISC} \sim 0.7$)。また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]、メトキシ基の寄与により項間交差の量子収率が増大するものと考えられる。

我々は昨年の分子構造総合討論会において、ジェット冷却されたアニソール分子の単一振電準位からの緩和過程について報告した。同程度の余剰エネルギーの振電バンドを比較した場合、面内振動よりも面外振動のバンドにおいて蛍光寿命が短く、その中でも特にメチル基の内部回転バンドが特に短寿命であることを示した。このような実験結果はアニソール分子の励起状態ダイナミクスへのメチル基の重要性を示すものである。

本研究ではアニソール分子のメチル基を重水素化したアニソール-メチル d_3 分子を用いて、超音速ジェット中における S_1 状態からの緩和過程を詳細に調べた。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、および蛍光寿命の測定を行い、アニソール分子の結果と比較した。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】試料分子を Ar ガスまたは Ne ガスと混合し、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の倍波を用いた。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-メチル d_3 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 36387cm^{-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、その結果を表 1 にまとめた。励起状態ではアニソール分子と同様に 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するプロットを示す。計算に用いた放射失活速度定数はアニソール分子の値 2.89×10^7 (sec^{-1})[1])を用い、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徐々に増加していることがわかる。また、アニソール分子の場合と同様に面外振動のバンドで緩和速度が大きくなっていることが明らかとなった。

アニソール分子との違いとして大きく二つのことが挙げられる。一つは、メチル基を重水素化したことによって内部回転モードでの緩和速度は小さくなっていることである。その一方で 16a モードにおいて緩和速度の増大が見られた。このような緩和を促進するモードの変化は重水素化による振動エネルギーのシフトや振動座標の変化に起因するものと考えられる。もう一つは $0^0 + 940\text{cm}^{-1}$ の

振電バンドから急激な無放射緩和速度の増加が見られることである。このバンドから顕著な分子内振動エネルギー再分配 (IVR) が DF スペクトルに観測されていることから、等エネルギーに存在するダークな面外振動モードへエネルギーが流れ込み、そこからの速い無放射緩和が起こると考えることで説明できる。発表ではこのような面外振動モードによる緩和速度への影響についてさらに詳しい議論を行う予定である。

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

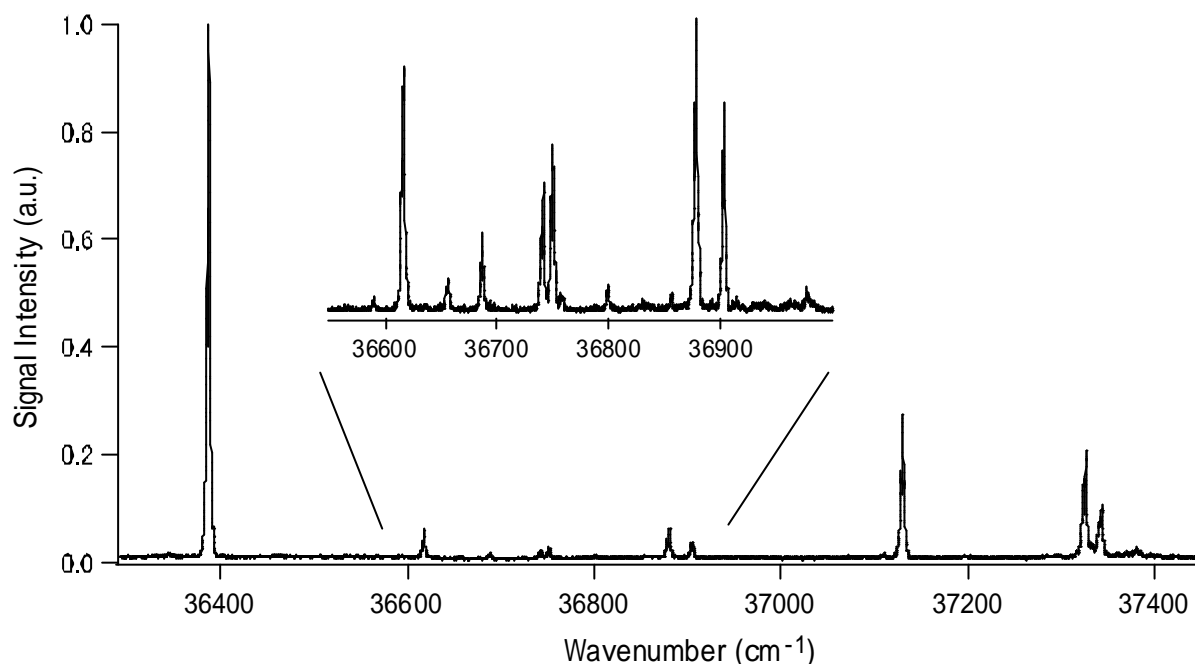


図 1 アニソール分子-メチル d₃ の LIF 励起スペクトル

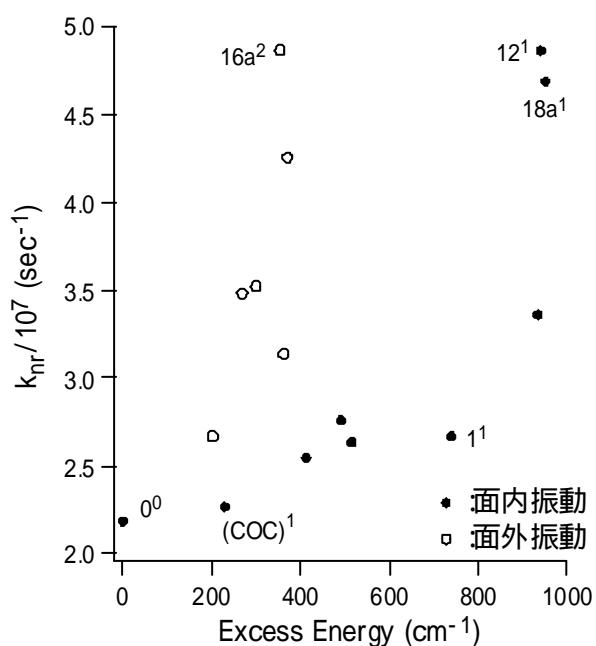


図 2 余剰エネルギーと無放射緩和速度定数

| Position / cm ⁻¹ | Assignment | Position / cm ⁻¹ | Assignment |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 36387 | 0 ⁰ | + 412 | 15 ¹ |
| + 203 | t ¹ T ¹ | + 491 | 6a ¹ |
| + 229 | (COC) ¹ | + 516 | 6b ¹ |
| + 269 | t ² | + 740 | 1 ¹ |
| + 300 | 16a ¹ t ¹ | + 935 | (methyl rocking) ¹ |
| + 354 | 16a ² | + 941 | 12 ¹ |
| + 363 | 16a ¹ 10b ¹ | + 951 | 18a ¹ |
| + 371 | 10b ² | | |

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)