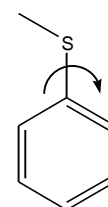


超音速ジェット中におけるチオアニソールの LIF スペクトル

(東工大院・理工) 長坂 茉莉子, 磯崎 輔, 酒田 耕作, 鈴木 正, 市村 禎二郎

【序論】凝縮相中でのアニソールは項間交差がおもな緩和過程 ($\Phi_{ISC}=0.74$) であることが知られている。これまでに、我々は超音速ジェット中においてアニソールの S_1 状態からの緩和ダイナミクスについて研究を行ってきた [1]。その結果、メトキシ基の低波数の面外振動モードが無放射緩和過程を促進し、項間交差の受容モードになっていることを明らかにした。分子の低波数振動モードは電子状態や分子構造の変化に大きく影響を受け、その理解は緩和ダイナミクスの解明につながると考えられる。そこで、アニソール類似化合物であるチオアニソールについて分光学的研究を行った。チオアニソールはこれまでにその分子構造について、実験・理論を用いた研究が行われている。ベンゼン平面に対するチオメチル基の内部回転により平面形と垂直形の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計算方法、基底関数により内部回転のポテンシャルが逆転するなど問題点が指摘されている。また、実験においてもそれぞれ矛盾した結果が報告されている。本研究では、 S_0, S_1 状態における分子構造、振動構造などの基本的な分光学的知見を得ることを目的として、超音速ジェット条件下でレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトルおよび分散蛍光 (DF) スペクトルを測定した。



チオアニソール

【実験】キャリアガスに試料蒸気を混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速自由噴流を得た。励起光源として Nd^{3+} :YAG レーザーの三倍波 (355 nm) 励起の色素レーザーの二倍波を用いた。ノズル下流において励起光を波長掃引しながら照射し、励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出して LIF 励起スペクトルを測定した。レーザーの波長を選択して LIF 励起スペクトル中の各振電バンドを励起し、蛍光を分光器を通して観測することにより DF スペクトルを測定した。レーザーの波長はレーザーガルバトロンを用いて補正を行った。また、量子化学計算は Gaussian03 を用いて行った。

【結果と考察】図 1 に超音速ジェット条件下で測定したチオアニソールの LIF 励起スペクトルを示す。得られたスペクトルは過去に報告されている REMPI スペクトルと良い一致を示した [2]。最も低波数側に観測された強いバンドを 0^0 バンドと帰属した。図 2 に 0^0 バンドを励起して得ら

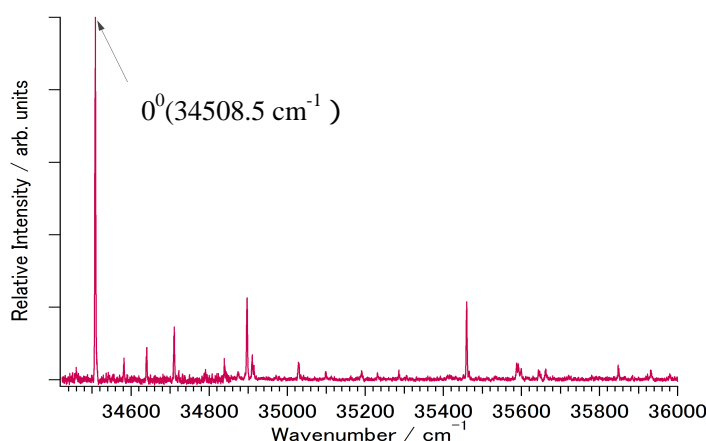


図 1 チオアニソールの LIF 励起スペクトル

れた DF スペクトルを示す。観測された DF スペクトルは、LIF 励起スペクトルとの良い鏡像関係を示した。LIF 励起スペクトルで観測された強度の強い 0^0 バンドと併せて考えると、電子遷移に伴う分子の平衡構造の変化はあまりないものと考えられる。密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) により計算を行ったところ、エネルギー的に安定な構造は C_s 対称に属する平面形の構造であり、垂直形の構造はエネルギー極大値となった。平面構造での振動解析の結果を参照して、DF スペクトルで観測された振動バンドの帰属を行った。図 2 の DF スペクトル中で、最も低波数側に観測された 192 cm^{-1} の振動バンドを、CSC の bending モード 15_1 と帰属した。その基準振動の様子を図 3 に示す。DF スペクトルの帰属の結果から、チオアニソールは基底状態において平面構造であると結論した。同様の bending モードは、アニソールにおいても 251 cm^{-1} に観測され [1]、 C_s 対称に属する平面構造のアニソール誘導体に特徴的な振動である。

蛍光の信号をデジタルオシロスコープで積算し、 0^0 バンドの蛍光寿命を測定したところ、その寿命はレーザーパルス幅 (FWHM: 6 ns) 内であった。アニソールでは 0^0 バンドの寿命は 19.9 ns であるのに対し [1]、チオアニソールでは蛍光寿命が非常に短くなっていることがわかった。その理由として、硫黄原子の導入によりスピン-軌道相互作用が大きくなり、項間交差が促進されていると考えられる。

発表では、励起状態における分子構造、また、チオメチル基の低波数の面外振動についても議論する。

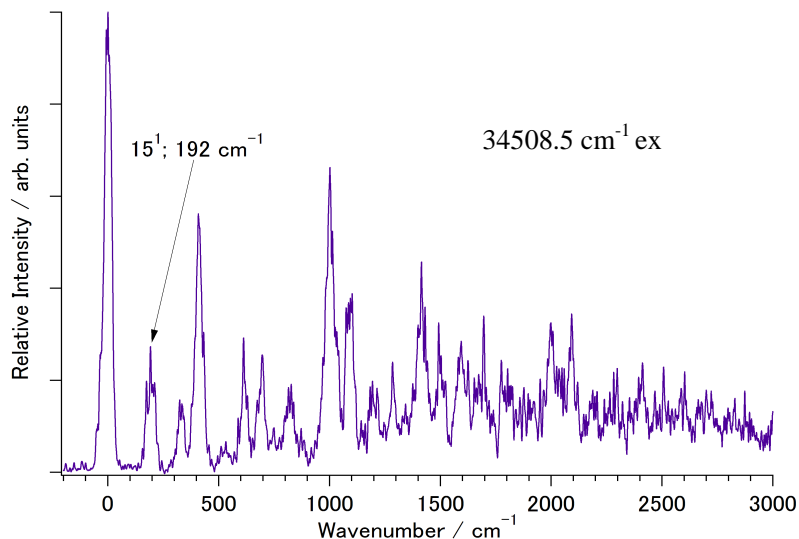


図 2 0^0 バンド (34508.5 cm^{-1}) を励起して得られた DF スペクトル

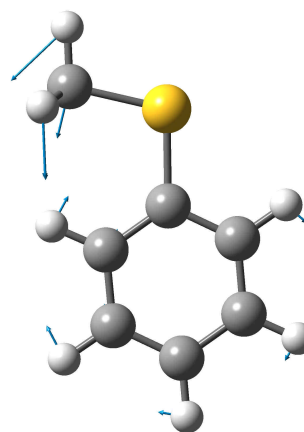


図 3 CSC の bending モード 15_1

References

- [1] R. Matsumoto, K. Sakeda, Y. Mastushita, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Mol. Struct.*, 735-736 (2005) 153.
- [2] T. Vondrák, S. Sato, V. Špirko, and K. Kimura, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 8631.