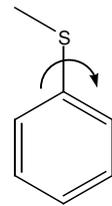


ジェット冷却したチオアニソールの分子構造



チオアニソール

【結果と考察】図 1 にチオアニソールの LIF 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 0^0 バンドと帰属した。図 2 に 0^0 バンドを励起して得られた DF スペクトルを示す。観測されたバンドを DF スペクトルと量子化学計算の結果を参照して帰属を行った。密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) による計算では、チオアニソールは C_s 対称に属する平面形の構造が最もエネルギー的に安定であり、垂直形の構造はエネルギー極大値となった。また、DF スペクトルで観測されたバンドは、密度汎関数法による平面構造での振動解析の結果と良い一致がみられた。したがって、チオアニソールは基底状態で平面構造であると結論した。

チオメチル基の面内変角振動モード 15 ($\beta(\text{CSC})$) がチオアニソールでは 197 cm^{-1} に観測された。アニソールでは電子遷移に伴い $\angle\text{COC}$ が変化するために、メキシ基の面内変角振動モードが Franck-Condon 活性になることが報告されている[1]。チオアニソールの場合も、 $\angle\text{CSC}$ の変化によりこのモードが活性になっていると考えられる。

低波数領域に特徴的なバンドとして、チオメチル基の面外ねじれ振動(T)が観測された。このモードは、対称性から偶数の量子数変化を伴う遷移のみが許容となり、倍音がチオアニソールでは 73 cm^{-1} に観測された。このバンドはアニソールでは非常に弱いチオアニソールでは比較的強度が大きい。このことから、励起状態においてチオアニソールは、そのチオメチル基が面外にねじれた構造をしていると考えられる。

発表では、他の振動モードや電子状態についても議論する。

【参考文献】

- [1] R. Matsumoto, K. Sakeda, Y. Matsushita, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Mol. Struct.*, **735–736** (2006) 153.

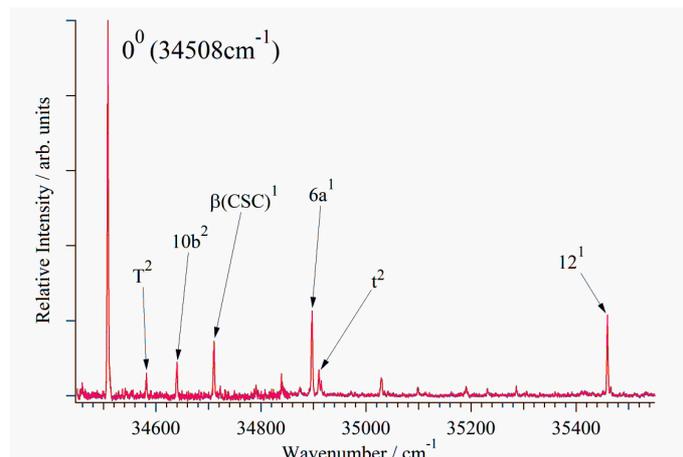


図 1 チオアニソールの LIF 励起スペクトル

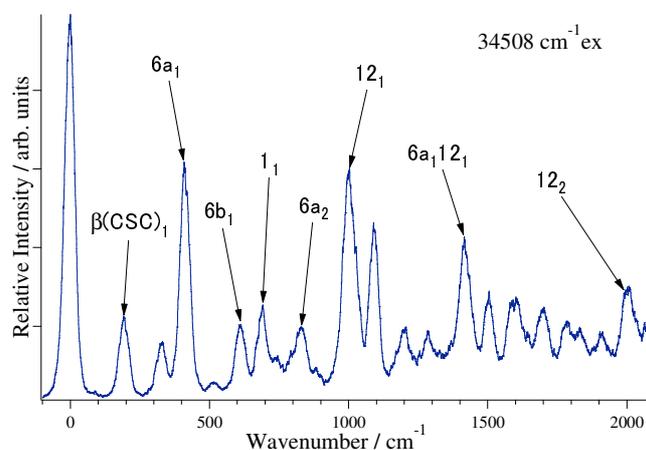


図 2 0^0 バンド(34508 cm^{-1})を励起して得られた DF スペクトル