

ジェット冷却したチオアニソールの蛍光スペクトル

(青学大院理工^a, 桜美林大リベラルアーツ^b)

○水野尚人^a・中島祥太^a・磯崎輔^b・柏原航^a・鈴木正^a

Fluorescence spectra of jet-cooled thioanisole

(Aoyama Gakuin Univ.^a, J. F. Oberlin Univ.^b)

Naoto Mizuno^a, Shota Nakajima^a, Tasuku Isozaki^b, Wataru Kashihara^a, Tadashi Suzuki^a

Relaxation dynamics from an electronically-excited state is deeply related to electronic states and vibrations of the molecule. For anisole, it has been reported that the low-frequency vibrational mode of the methoxy group promotes intersystem crossing¹⁾. In this study, the laser-induced fluorescence (LIF) excitation and the single vibronic level fluorescence (SVLF) spectra of jet-cooled thioanisole were measured. The intense and the most red-shifted band observed in the LIF excited spectrum (Fig. 1) was assigned to the origin band. The bands in the SVLF spectrum obtained by pumping the origin band (Fig. 2) were assigned with the aid of quantum chemical calculations. SVLF spectra were also measured by pumping the vibronic bands, and the vibrational and vibronic structures of thioanisole were discussed in detail. Analysis of the SVLF spectra showed that strong vibrational mixing due to the Duschinsky effect occurs between vibrational modes of T and 10b.

電子励起状態からの緩和ダイナミクスは分子の電子状態や振動と深く関わっている。アニソールではメトキシ基 $-OCH_3$ の低波数振動モードが項間交差を促進することが報告されている¹⁾。本研究では、超音速ジェット分光法を用いて、メチルチオ基 $-SCH_3$ を有するチオアニソールのレーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル及び単一振電準位蛍光 (SVLF) スペクトルを測定し、電子基底状態及び励起状態における振動構造について議論した。

Fig. 1 にチオアニソールの LIF 励起スペクトルを示す。最も低波数側の 34508 cm^{-1} に観測された強度の大きいバンドを $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0^0 バンドと帰属した。このバンドを励起して得られた SVLF スペクトル (Fig. 2) と量子化学計算の結果から、振動バンドの帰属を行った。LIF 励起スペクトルで観測された振電バンドを励起し、SVLF スペクトルを測定した。振動バンドの帰属を行い、電子基底状態と励起状態における振動構造について詳細に議論した。電子励起状態において、低波数面外振動モード T と 10b の間に Duschinsky 効果による強い振動ミキシングが示された。

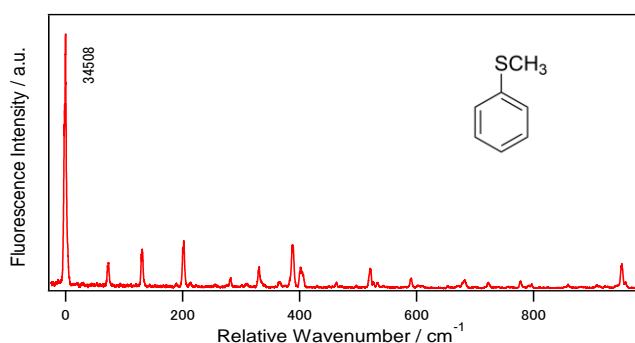


Fig. 1 LIF excitation spectrum of thioanisole.

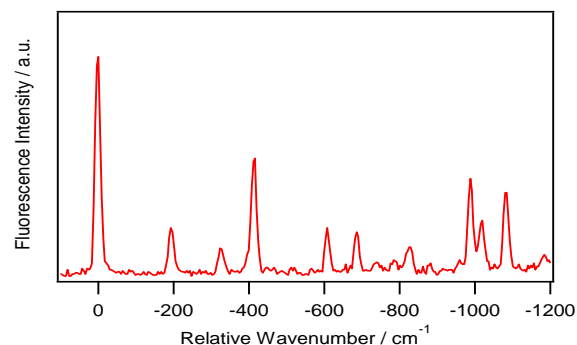


Fig. 2 SVLF spectrum of thioanisole obtained by pumping the origin band.

1) R. Matsumoto *et al.*, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 735-736, 153-167.