

2P040

S_1 励起されたアズレン誘導体における円錐型交差緩和の振動モード選択性

(日大・工) ○沼田 靖、奥山 克彦、鈴鹿 敢

【序論】 円錐型交差は二つのポテンシャルが交差し、速い内部転換を起こすので光化学反応において重要な役割を果たすことが明らかになってきた。アズレンが最低励起 1 重項状態 (S_1) から発光しないのは S_1 と基底電子状態 (S_0) で円錐型交差が起こっているためといわれている。

Ruth らは極低温孤立状態においてキャビティリングダウン (CRD) 吸収スペクトルを測定し、バンド幅から各振電準位における内部転換速度についての知見を得た。彼らは S_1 の振動過剰エネルギー $0 + 2177 \text{ cm}^{-1}$ から急激なバンド幅の増加を見だし、これが S_1 - S_0 の円錐型交差の開始点であると解釈した¹⁾。また、彼らはこの開始点より高エネルギーにもかかわらずバンド幅の狭い、すなわち速度の増大しない準位が $0 + 2659 \text{ cm}^{-1}$ にあることを見出した。これは円錐型交差緩和に振動モード依存性があることを意味している。しかしながら、この測定は吸収法のため、そのバンドが不純物によるものである可能性も否定できていなかった。

そこで本研究では分子種や状態に対し高い選択性が得られるホールバーニング分光法を用いて、アズレンの $S_1 \leftarrow S_0$ スペクトルを測定し、Ruth らが見つけた異常な振電準位の確認を試みた。また、これまで我々が測定してきた種々のアズレン誘導体²⁾の $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトルの中にも円錐型交差開始点より高いエネルギーにおいて内部転換速度の増大しない振電準位が存在するか調べ直した。その結果、2-メチルアズレン (2MA) でアズレンと同様の現象を見出した。また、他のアズレン誘導体 (1-メチルアズレン、4-メチルアズレン、1-シアノアズレン、2-シアノアズレン) では見られなかった。これら準位の振動モードを帰属し、円錐型交差緩和の振動モード選択性について議論する。

【結果と考察】 図 1 にアズレンの異常な振電準位が見つけれられた領域における $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングを示す。このスペクトルは Ruth らの CRD 吸収スペクトルと概ね一致していた。すなわち、CRD 吸収スペクトルで見つけられた $0 + 2659 \text{ cm}^{-1}$ の線幅の狭い準位は不純物ではなく、円錐型交差の開始点より高いエネルギーにおいても内部転換速度の遅い準位であることが明らかになった。

アズレンと同様な異常な振電準位が 2MA でも見つかった。

図 2 に 2MA の高エネルギー領域における $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトルを示す。2878 cm^{-1} のバンドはその線幅が 8.8 cm^{-1} と他の振電準位に比べ異常に細くなっていることが分かった。

図 3 にアズレン (a) および 2MA (b) における S_1 振動過剰エネルギーに対するバンド幅の変化を示す。どちらの分子の場合も同じような形状をしている。低エネルギー領域では振動過剰エネルギーに対してほぼ直線にバンド幅は増加している。これは通常の内部転換と考えられる。し

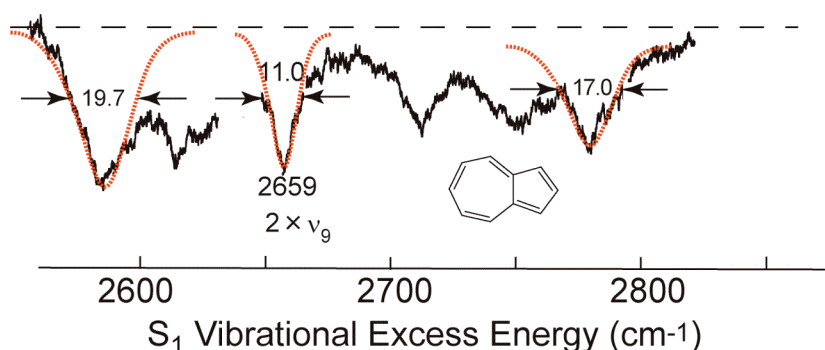


図 1 高エネルギー領域におけるアズレンの $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトル

かし、あるエネルギー閾値を境に突然バンド幅が増大している。このエネルギーを超えるとほとんどすべてのバンド幅は3から4倍になる。その中に図1および2で見られたような線幅の狭いバンドがある。注目すべきはその準位の幅は低エネルギー領域で定め

られた通常の内部転換の外挿直線上に乗っていることである。これはそれらの準位が円錐型交差ではなく通常の内部転換によって失活していることを示している。

次にこれらの振動モードについて帰属を行った。振動数計算からアズレン誘導体は 1700 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} までは基音をもたない。したがって $0 + 2659\text{ cm}^{-1}$ (アズレン), $0 + 2878\text{ cm}^{-1}$ (2MA) の2つの準位は2倍音と考えられる。2MAの各準位の面積強度を求めたところ、 $0 + 2878\text{ cm}^{-1}$ で0.16であるのに対し、 $0 + 1440\text{ cm}^{-1}$ では0.37となる振電準位を見出した(0-0バンドの強度が1.00である)。これらは振動数および強度分布を考えると同一振動によるプログレーションであると考えられる。振動数計算から全対称 ν_{16} と帰属できた。同様にアズレンの $0 + 2659\text{ cm}^{-1}$ は ν_9 と帰属できた。これらの振動変位を図4に示した。これらの振動は2つの分子ともに縮環部の結合が伸縮する面内変角振動であることがわかった。この結果から円錐型交差と振動モードについて議論する。

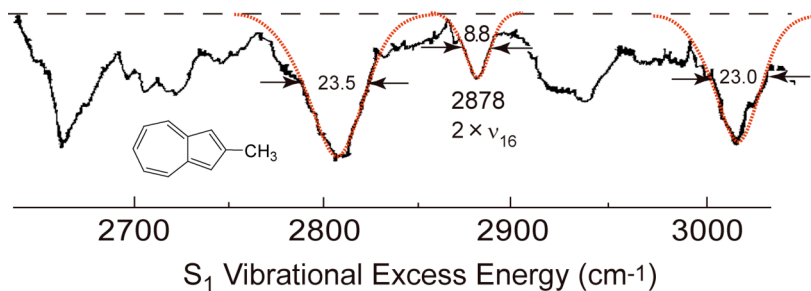


図2 高エネルギー領域における2MAの $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトル

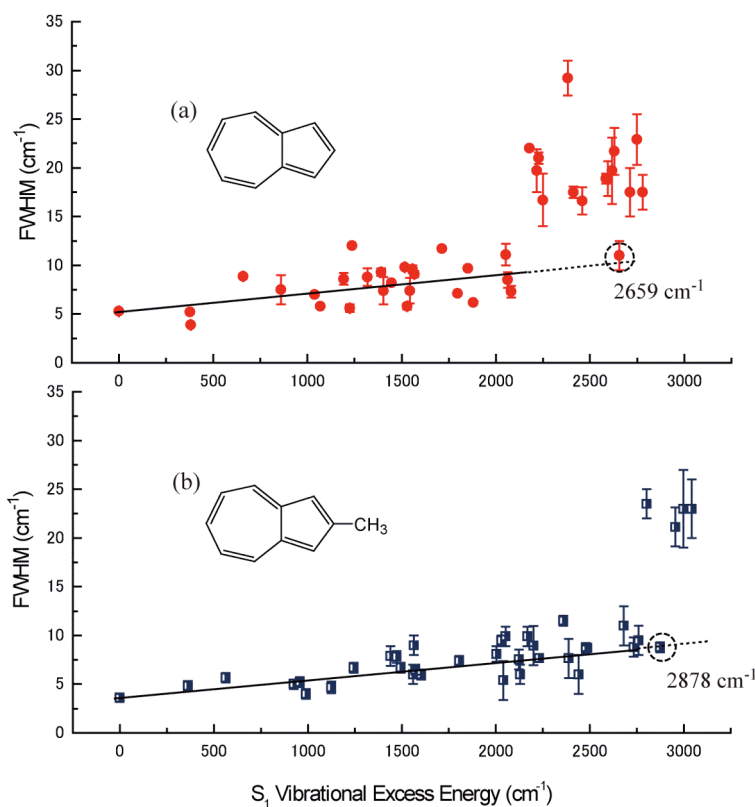


図3 S_1 振動過剰エネルギーに対する半値全幅

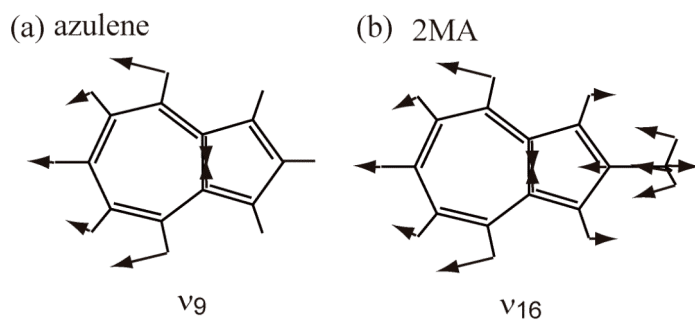


図4 振動振幅変位

- 1) A. A. Ruth *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5121, (1999).
- 2) 沼田ら、分子構造総合討論会 4C15 (2006).