

コロネン気体の多重蛍光と電子緩和過程

(広島大院・総合科学) 伊藤 隆夫

【緒言】 コロネン気体分子の蛍光と励起スペクトルを種々の条件で測定した結果、この分子は S_1 と S_2 蛍光以外に弱い S_3 蛍光を気相で示すことが分った。この S_3 蛍光は既報¹⁾ の S_3 蛍光とは著しく異なっており、既報の S_3 蛍光は不純物からの発光と考えられた。また、この分子の発光と吸収帯の位置は温度に著しく依存することを示した。酸素気体添加による消光実験や S_1 、 S_2 、 S_3 蛍光検知による励起スペクトル測定などから、この分子の気相での電子緩和過程を解明した。

【実験】 コロネンは再結晶したものを既報の化学処理法により精製し²⁾、更に昇華を行い、ラムを通した。精製した試料の励起と吸収スペクトルは 440 から 240nm の全領域で良く一致していることを確認した。スペクトルなどの測定方法は本討論会 3A14 とほぼ同じである。

【結果考察】 図 1 に種々の温度で測定した励起 (吸収) スペクトルを示す。ジェット (低温)、静的気体 (238°C 及び 450°C) と温度が上がるにつれ、ボルツマン分布の変化により吸収帯位置が著しく赤方移動し、各温度間のバンド位置の間には一対一の対応が見られる。図 2 に圧を変えた場合の蛍光スペクトルの変化を示す。コロネンのみが存在する無衝突状態の低压 (10^{-3} Torr) では S_1 蛍光は添加気体を加えた高压 (250Torr) のものに比べ赤方移動し、 S_2 蛍光の相対強度が若干増すことが分かる。 S_3 吸収との鏡像位置に出現する弱い発光は S_3 蛍光と考えられ、これがコロネン自身から出現していることは、この S_3 蛍光領域を観測して得た励起スペクトルが吸収スペクトルと一致することから確認した (図 3)。この S_3 蛍光は既報¹⁾ の S_3 蛍光とはその形状と位置が著しく異なっており、既報の S_3 蛍光は不純物からの発光と考えられた。実際、未精製の試料の蛍光スペクトルには不純物の発光と考えられる既報の S_3 蛍光と良く一致した発光帯が認められた。酸素を添加した場合には S_1 蛍光強度は著しい減少を示すが、 S_2 蛍光の相対強度はほとんど減少しないことが分った。このことから、 S_2 蛍光の寿命は S_1 蛍光に比べ著しく短く、また S_1 から S_2 状態への逆内部転換がほとんど起こっていないことが示唆された。無衝突状態での S_1 蛍光の量子収率は励起エネルギーが増すと減少するが、 S_2 と S_2 蛍光の量子収率は励起エネルギーが増すと増加することが分った。このことから、同一励起エネルギーでの $S_3 \rightarrow S_2$ 内部転換速度に対する $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換速度の比と、 $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換速度に対する $S_1 \rightarrow S_0$ 内部転換速度の比は、励起エネルギー増加とともに増えることが示された³⁾。

【文献】 1) A. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Jpn., **45**(1972) 1687, 2) K. Ohno et al, 日化誌 **90** (1969) 804.
3) T. Itoh, J. Molec. Spectrosc. **252**(2008)115.

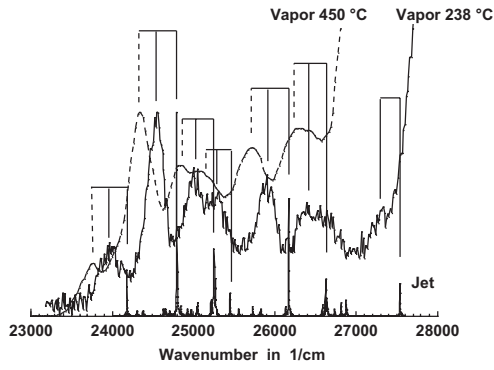


図 1 種々の温度で測定したコロネン気体の励起（吸収）スペクトル

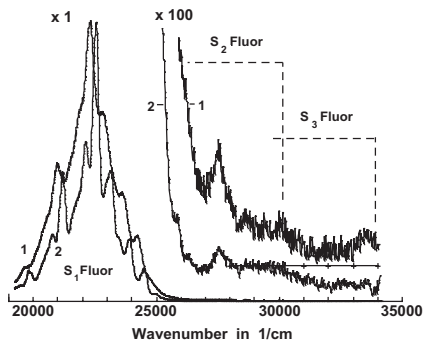


図 2 添加気体存在下（2）と非存在下（1）でのコロネン気体の蛍光スペクトル

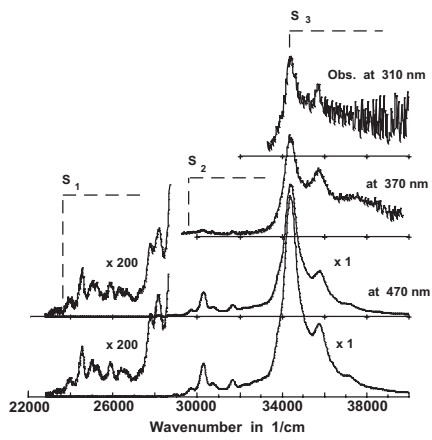


図 3 S_1 、 S_2 、 S_3 発光領域で観測し

た励起スペクトル（上位 1～3 パネル）と添加気体存在下での励起スペクトル（第 4 パネル）