

気相 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンの S_1 および S_2 蛍光の観測(日大院工¹, 日大工²) 大越 雄太¹, 沼田 靖², 安並 正文², 鈴鹿 敢²

【序論】アズレン類は Kasha 則に反して、最低励起一重項状態 (S_1) からは蛍光を發せず、それより高エネルギーの第二励起一重項状態 (S_2) から蛍光を發するという特異な性質がある。しかしながらアズレンの 1,3 位の炭素を窒素に置換した 1,3-ジアザアズレン (図 1a) は Small らによって極低温マトリックスにおいて、 S_2 状態からの発光はなく S_1 状態から発光することが報告されている¹⁾。鈴鹿らは 1,3-ジアザアズレン類の蛍光量子収率を求め 2-アミノ-1,3-ジアザアズレン (図 1b) では 0.067 となり、1,3-ジアザアズレンの 0.0025 に比べて 27 倍大きな値となっていることを見出した²⁾。このように 1,3-ジアザアズレン類は凝縮系において他のアズレン類と異なり通常の分子と同様に S_1 状態から発光する。本研究では、この発光メカニズムを解明するために 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンのバルク気体および極低温孤立状態における電子スペクトルを測定した。

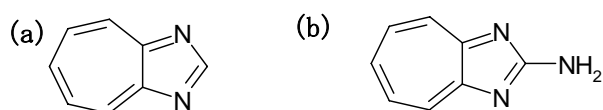


図 1 (a) 1,3-diazaazulene と (b) 2-amino-1,3-diazaazulene

【実験】(1) バルクガス：パイレックスガラス製のサンプル管にサンプルを入れ封じ切り、真鍮製の容器に入れ、バンドヒーターで約 180 °C で加熱し、サンプルを気化させて紫外可視吸光度計 (SHIMADZU 製 UV-2450)、蛍光光度計 (JASCO 製 FP-6500) を用いて吸収、蛍光、蛍光励起スペクトルの測定を行った。

(2) 超音速分子流：4 気圧の He ガスに 170 °C に加熱した試料を混入し、パルスノズルを用いて真空槽に超音速分子流を発生させ、極低温孤立状態における蛍光励起スペクトルの測定を行った。

【結果と考察】図 2 に (a) バルク気体および (b) エタノール溶液における電子スペクトルを示す。気相の吸収スペクトルでの S_1 状態および S_2 状態のオリジンは 25800 cm^{-1} および 29000 cm^{-1} に位置しており、溶液のスペクトル (b) と良く一致している。また気相の S_2 状態に振動構造が観測されていた。その振動のエネルギーは 1210 cm^{-1} であり、平面の骨格振動と帰属される。

S_2 オリジンを励起した蛍光スペクトルには、22500 cm^{-1} に強度の大きい蛍光が観測された。これは $S_1 \rightarrow S_0$ 蛍光と帰属され、気相においても、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンは S_1 状態から蛍光を發することがわかった。さらに注目すべき点は 26850 cm^{-1} に $S_2 \rightarrow S_0$ 蛍光と帰属される強度の小さい蛍光が現われているところである。 S_2 蛍光に対する S_1 蛍光の強

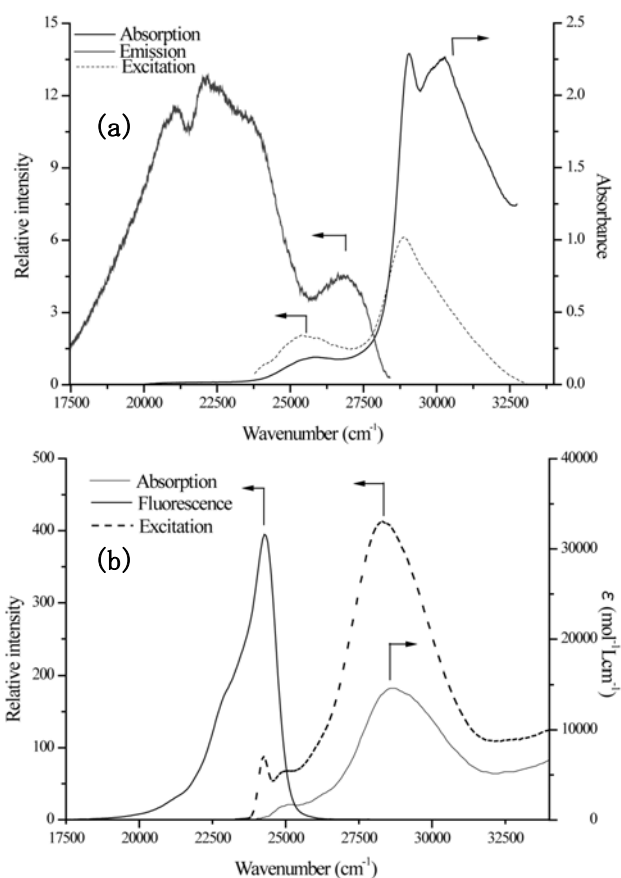


図 2 (a) バルク気体および (b) エタノール溶液での電子スペクトル

度比を求めたところ $S_1/S_2=2.5$ になり、電子状態間に強い相互作用があることを示している。これは気相ピレンの場合と同様に S_2 と S_1 状態のエネルギー差が 3200 cm^{-1} と小さいためと考えられる³⁾。この蛍光が 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンからの発光であることを確認するために 22500 cm^{-1} の蛍光をモニターした蛍光励起スペクトルを測定した。このスペクトルは吸収スペクトルとよく一致しており、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンからの発光であることがわかった。 S_2 状態の高エネルギー側で強度が弱くなっているのは蛍光量子収率が低下しているためと考えられる。

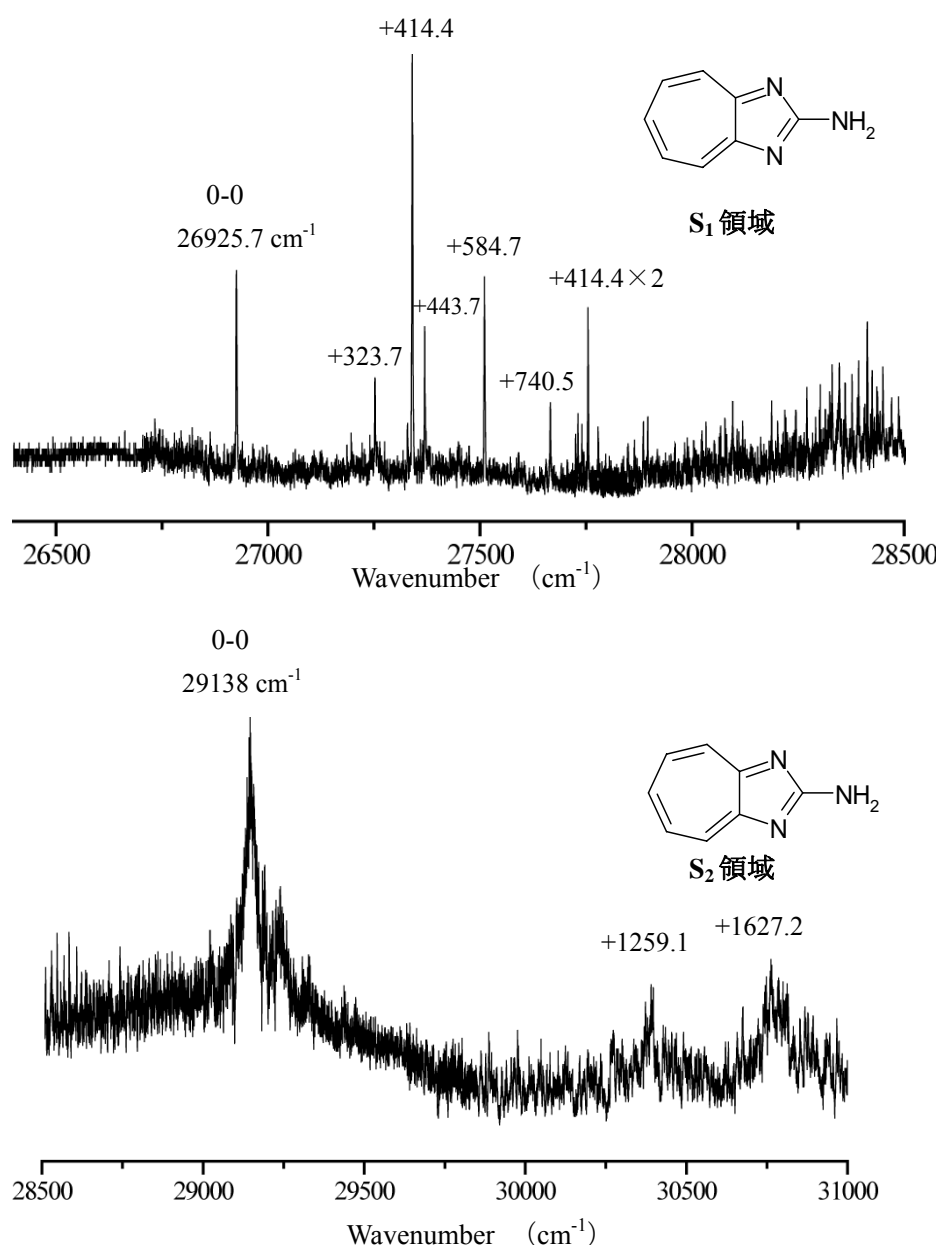


図 3 超音速分子流中での蛍光励起スペクトル

より詳細な電子状態を調べるため極低温孤立状態における電子スペクトルを測定した。図 3 に蛍光励起スペクトルを示す。最も低エネルギーに現れている 26925.7 cm^{-1} のバンドを 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のオリジンと帰属した。振電構造は極低温マトリックス中における 1,3-ジアザアズレンの吸収スペクトル¹⁾ に良く似ており、このスペクトルがジアザアズレン骨格をもっていることを伺わせる。さらに高エネルギー状態 (S_2 領域) ではブロードな吸収帯が 29138 cm^{-1} に観測された。これを S_2 状態のオリジンと帰属した。この極低温孤立状態のスペクトルはバルク気体と比べると 3000 cm^{-1} 程度高エネルギー側にシフトしている。この原因が温度によるものと考え、現在極低温マトリックスにおけるスペクトルの測定を試みている。

【参考文献】

- 1) G. J. Small and F. P. Burke, *J.Chem. Phys.*, **66**, 5, (1977).
- 2) 鈴鹿、松浦、片岡、安並、2009 年光化学討論会要旨集、3P097
- 3) H.Baba, A.Nakajima, M.Aoi, and K.Chihara, *J.Chem. Phys.*, **55**, 2433, (1971).