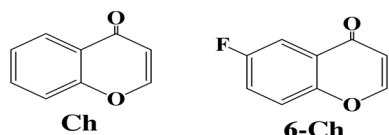


1P013

## クロモンとフッ化クロモン気体の励起状態準位と電子緩和過程

(広島大院・総合科学) ○伊藤 隆夫

【序】クロモン分子の最低励起三重項  $T_1$  の帰属に関しては、現在までに様々な議論が行われているが、この研究では種々の圧と温度での発光、励起、吸収スペクトルの測定などから気相でのクロモン (Ch) と 6 フッ化クロモン (6-Ch) の  $T_1$  状態を帰属し、更に電子緩和過程を明らかにした。Ch と 6-Ch 気体の発光は  $(n, \pi^*)$  リン光と弱い  $(n, \pi^*)$  遅延蛍光から成るが、気相リン光の温度依存性から  $T_1$  は  $^3(n, \pi^*)$  であることが示唆された。また、B3LYP/6-311+G(p, d)/DFT 計算から、気相発光スペクトルに出現する振動帯を帰属した。



【実験】試料は再結晶を繰り返し、77K 固体中と気体の励起と吸収スペクトルが一致していることを確認した。クロモンは蒸気圧が低い為、添加気体としてパーフルオロヘキサンを用い、添加気体の圧を変化させた。気体試料は光照射で短時間に劣化することが分かったので、測定は全て一試料一回に限り 100 分以内で行った。発光測定には光子計数積算、PM 電子冷却、多重反射鏡を備えたモジュール型分光装置 Jobin-Yvon-Spex Fluorolog-3 (Model 21-SS) を用いた。

【結果と考察】Ch のリン光と蛍光の 0-0 帯はそれぞれ  $26295$  と  $27645 \text{ cm}^{-1}$  に、6-Ch のそれは  $26155$  と  $27435 \text{ cm}^{-1}$  に見い出される。発光には  $(n, \pi^*)$  リン光に特有な C=O 伸縮振動帯が見られるが (図 2)、必ずしもこのことが  $^3(n, \pi^*)$  状態が  $T_1$  である証拠とはならない。図 1 に示した様に  $(n, \pi^*)$  リン光が出現しても、発光状態が  $T_2$  である例がしばしば存在する。しかし、 $^3(n, \pi^*)$  状態が  $T_2$  である場合には、発光は熱的励起により出現するため、温度上昇とともに  $T_2$  リン光強度が増す。リン光強度の温度依存性を調べてみると、温度上昇とともに強度が著しく減少することが分った。従って、Ch と 6-Ch 気体の発光状態は  $T_1(n, \pi^*)$  であると考えられる。

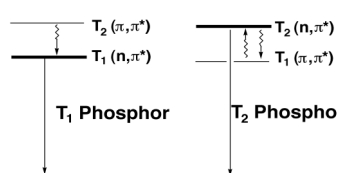


Fig. 1 Phosphorescence process from the closely lying states.

図 3 に Ch 気体の励起と吸収スペクトルを示した。低圧試料では吸収に比べ励起スペクトル強度が短波長側で低下し、高い三重項状態からの無輻射過程の存在が示された。リン光収率は添加気体の圧低下とともに著しく低下した。リン光量子収率の圧依存性から ISC 後に高い三重項状態からリン光状態に衝突緩和することが分った。高い三重項状態からの無輻射遷移速度を算出した。

【文献】 T. Itoh, *J. Photochem. Photobiol. A*, **214** (2010) 10.

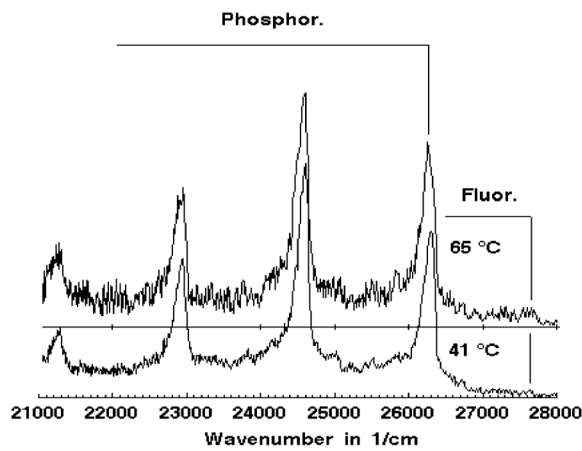


Fig. 2 Emission spectra of Ch vapor in the presence of 250 Torr perfluorohexane at two different temperatures.

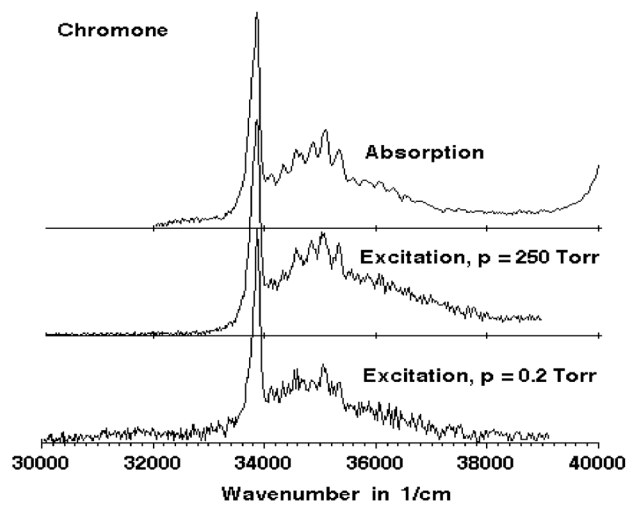


Fig. 3 Absorption and excitation spectra of Ch vapor.