

4P024

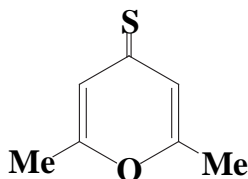
気体チオン分子の光物理過程

(広島大院・総合科学) 伊藤隆夫

Photophysics of a thione molecule in the vapor phase

(Hiroshima Univ.) Takao ITOH

【序】一部のチオン分子は S_2 と S_1 蛍光及び T_1 リン光を示すことが知られている。このうち S_1 蛍光は遅延蛍光と考えられている。ここでは 2,6-dimethyl-4H-pyran-4-thione (DPT) 気体の S_2 と S_1 蛍光、 T_1 リン光とこれらの励起スペクトルの温度と圧依存性を調べ、この分子の気相での分子内電子緩和過程を明らかにした。



2,6-dimethyl-4H-pyran-4-thione (DPT)

【結果と考察】図1に DPT 気体の発光と吸収スペクトルを示した。発光は S_2 蛍光、 S_1 遅延蛍光、 T_1 リン光からなる。

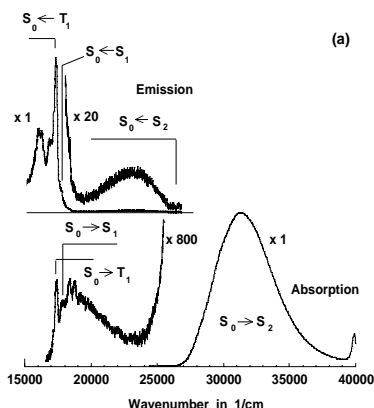


Fig. 1 Emission and absorption spectra of DPT vapor. Emission spectrum was obtained in the presence of 250 Torr perfluorehexane at 80 °C.

図2に DPT 気体の発光の圧依存性を示した。図2から圧増加につれて S_2 蛍光に対するリン光の相対強度が増すことが分かる。

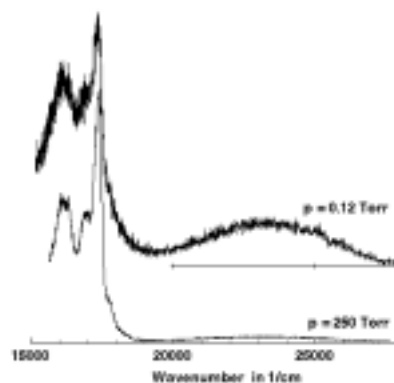


Fig. 2 Emission spectra of DPT vapor obtained by excitation at 340 nm at two different pressures at 90 °C: Upper spectrum, 0.12 Torr of pure DPT; Lower spectrum, 0.12 Torr of DPT with added 250 Torr perfluorehexane.

図3に DPT 気体の発光の温度依存性を示した。この図から温度上昇と共にリン光の相対強度が減少することが分かる。図4に示したように、 T_1 リン光、 S_1 蛍光相対強度は温度上昇と共に減少するが、 S_2 蛍光強度はほとんど変化しない。また、発光収率の圧依存性から、 S_1 蛍光と T_1 リン光の量子収率は圧低下と共に減少するが、 S_2 蛍光のそれはほとんど変化しないことが分った。

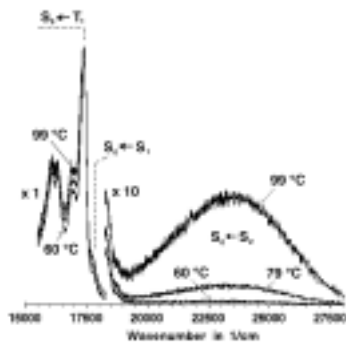


Fig. 3 Emission spectra of DPT vapor in the presence of 250 Torr perfluorohexane at different temperatures obtained by excitation into the S_2 state.

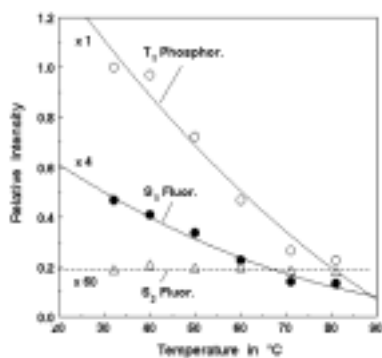


Fig. 4 Relative intensities of the T_1 phosphorescence and the S_1 and S_2 fluorescence measured as a function of temperature. Emission intensities were measured for the sample containing 250 Torr perfluorohexane.

図5に吸収と励起スペクトルを示した。試料圧が高い場合、リン光励起と吸収スペクトルは一致するが、低圧試料のリン光と蛍光励起スペクトルは吸収と一致せず、高波数では励起スペクトル強度が減少することが分る。また、蛍光励起スペクトル形状は圧にあまり依存しない。つまり低圧では T_1 リン光と S_2 蛍光収率は励起エネルギー上昇と共に減少し、高圧では S_2 蛍光収率だけが減少する。

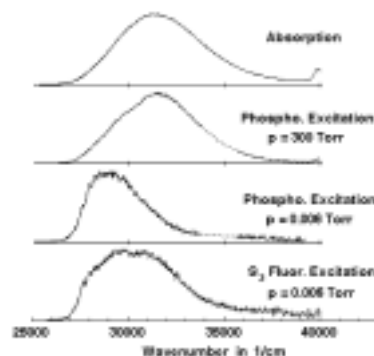


Fig. 5 Corrected excitation spectra of DPT vapor in the $S_2 \leftarrow S_0$ excitation region with and without added buffer gas obtained by monitoring the S_2 fluorescence and T_1 phosphorescence at 60 °C, along with the absorption spectrum.

以上の観測結果からこの分子の緩和は、速い $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換とそれに続く $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差、 T_1 内の振動緩和、温度に依存する $T_1 \rightarrow S_0$ 項間交差により解釈できることが分った。この分子の S_2 蛍光はアズレンなどの S_2 蛍光と同じ直接的蛍光で、温度や圧依存性はほとんど示さない。

【文献】T. Itoh, *J. Photochem. Photobiol.* A, 242 (2012) 28.