

1Pa076

孤立ベンズアルデヒド誘導体のレーザー誘起りん光スペクトル

(京大院人環)○稲葉大祐、藤田隆訓、(京大院理)馬場正昭

【序】カルボニル基と π 結合が共役した芳香族カルボニル分子は、エネルギーの近接した $n\pi^*$ 状態と $\pi\pi^*$ 状態との間の強い相互作用のため、孤立分子であっても、効率的な項間交差が起こり、蛍光よりもむしろりん光が観測されることで知られている。そこで我々は、その項間交差過程を解明することを目標に、芳香族カルボニル分子 benzaldehyde- d_6 、p-chlorobenzaldehyde について、超音速ジェット の条件のもと、レーザー誘起りん光スペクトル(LIP spectrum)を $S_1(n\pi^*)$ 、 $S_2(\pi\pi^*)$ 、及び $T_1(n\pi^*)$ 領域で測定した。得られた結果、特にそれらのスペクトルの線幅から、状態間相互作用と電子励起状態緩和過程の機構について議論する。また、以下の考察を補完するために、GAUSSIAN98 による非経験的分子軌道計算を実行したことも付記しておく。

【実験】蒸留ないし再結晶で精製した試料を約 80°C に保ち、2atm の Ar 気体とともにパルスノズルから真空中に噴出して超音速ジェットを生成した。Nd³⁺:YAG レーザー励起のパルス色素レーザー(Lambda Physics, SCANMate, $\Delta E=0.1\text{cm}^{-1}$)の出力を BBO 結晶に通して紫外光とし、ジェットと交差させた。励起分子から発されるりん光は、放物面鏡を用いて下流に設置した光電子増倍管で検出し、レーザー光で励起後 100~200 μs 間の光子を計数して強度を記録し、レーザー光の波長を掃引して励起スペクトルを観測した。

【結果及び考察】Fig.1 に超音速ジェット中での benzaldehyde- d_6 の $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ 、 $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移 LIP スペクトルを示す。0-0 バンドの線形はいずれも Lorentzian であり、全半値幅はそれぞれ 6cm^{-1} 、 7cm^{-1} と算出された。不確定性原理よりそれらの線幅は、0.9ps、0.8ps に対応し、これらが項間交差の速度を反映していると考えられる。Bixon と Jortner によれば、統計的極限においてスペクトルの線幅は、dark states の状態密度 ρ と相互作用行列要素 v の二乗の積に比例する¹⁾。ここで、Haarhoff の近似法²⁾により S_1 近傍における三重項の状態密度を算出すると $\rho \approx 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ となり、これでは統計的極限の条件 $\rho v \gg 1$ を到底満たさない。従って、三重項とのスピン軌道相互作用を介して基底状態 S_0 が状態密度にある程度寄与すると考える必要があり、この機構は先行研究における提案³⁾を異なるアプローチから支持するものである。また、h 体・d 体の電子部分の積分値が同一であるとする、平均化された Franck-Condon 因子は d 置換によって h 体のその 5%程度まで減少することが導かれる。

紙面の都合上図表は割愛するが、p-chlorobenzaldehyde についても超音速ジェット条件下で $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ 、 $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移 LIP スペクトルを測定した。 S_1 0-0、 S_2 0-0 バンドは共に Lorentz 形であり、線幅はそれぞれ 8cm^{-1} 、 12cm^{-1} である。benzaldehyde- h_6 の線幅が

其々 6cm^{-1} 、 13cm^{-1} であることから自明のように、重原子導入による項間交差の促進はこの分子の場合見られない。特に $S_2(\pi\pi^*)$ 振電バンドについては、線幅はむしろ狭くなっており、この実験結果はたとえ孤立分子であっても、凝縮系と同様に $S_2 \rightarrow T$ 項間交差よりも $S_2 \rightarrow S_1$ 内部転換の方が有意な無輻射過程であることを示唆している。この仮説の妥当性を確認するため、重原子効果をより期待できる p-bromobenzaldehyde、2,4-dichlorobenzaldehyde 等について同様の実験を行い、現在解析を進めているところである。

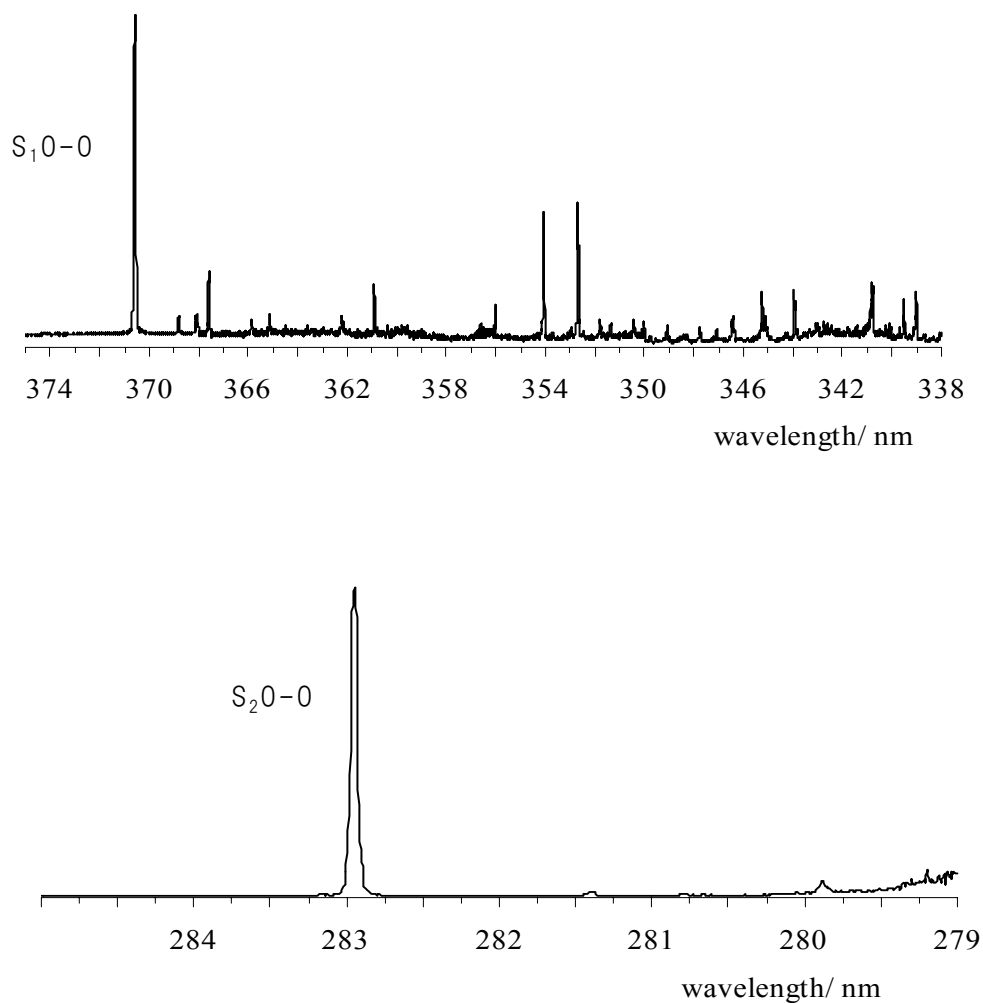


Fig.1 孤立 benzaldehyde-d₆ の LIP スペクトル
 上段: $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ 、下段: $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ 遷移

- 1) M. Bixon and J. Jortner, J. Chem. Phys. **48**, 715 (1968)
- 2) P. C. Haarhoff, Mol. Phys. **7**, 101 (1963)
- 3) M. Kiritani *et al.*, J. Phys. Chem. **98**, 11265 (1994)