

2-フェニルおよび6-フェニルアズレンにおける S₂励起電子状態ダイナミクス

(日大院工) ○成毛 祐一、奥山 克彦、沼田 靖、鈴鹿 敢、安並 正文

【序論】アズレン誘導体はKasha則に反し特異的な発光特性をもつ。そのため、発光電子状態S₂の動的挙動を解明することは興味ある研究課題である。我々はπ電子共役系を保ちながら、フレキシブルな部位を分子長軸上に導入した2-フェニルおよび6-フェニルアズレンを合成し、それらの発光電子状態であるS₂状態に着目し、励起状態ダイナミクスを研究した。一般にベンゼノイド系化合物は、フレキシブルな部位の導入によって蛍光量子収率は増大することが知られている。しかし、溶液の実験では2-フェニルおよび6-フェニルアズレンの場合、両分子のS₂電子状態の蛍光量子収率はアズレンの1/10であると見積もられ、その結果を昨年、同討論会で報告している。また、気相における吸収スペクトルと超音速分子流中における蛍光励起スペクトルを比較すると、高エネルギー領域において蛍光量子収率が著しく低下していることが確認された。これは興味深い結果であり、2-フェニルおよび6-フェニルアズレンのS₂状態における相対蛍光量子収率変化をシミュレーションとの比較から求め、アズレン、アントラセンと比較した。これらの結果も昨年報告した。

今回これらの結果をふまえて、我々はホールバーニング分光法により気相 (jet中) の吸収スペクトルに相当する結果を得た。得られたスペクトルから、蛍光励起スペクトルと比較することにより急激な蛍光量子収率の変化をより正確に実証しようと試みた。分子のフレキシビリティと特異的な発光特性の観点から、これらの分子のS₂励起電子状態ダイナミクスについて報告する。

【実験】2-フェニルおよび6-フェニルアズレンは本学部の新規芳香族化学研究室において、自ら合成したものを使用した。両分子をそれぞれ、210、160°Cに加熱して蒸気とし、Heガスとともにパルスノズルから真空中に噴出して超音速自由噴流を生成した。S₂状態からの蛍光をモニターしながら、もう一つの波長可変レーザー光を共軸条件で反対側からおよそ50 ns早く入射し、同じ領域を掃引することによって蛍光ディップスペクトルを観測する。これによって得られたホールバーニングスペクトルが、気相 (jet) 中の吸収スペクトルに相当する。

【考察】6-フェニルアズレンは0-0バンド領域 (振動過剰エネルギーがおよそ0~300 cm⁻¹) のホールバーニングスペクトルを観測した (図1)。さらに、2-フェニルアズレンはprobeする量子準位によって偶量子、奇量子遷移に分かれるので、それぞれの準位を状態選択して0~3000 cm⁻¹の領域を観測した (図2、3には振動過剰エネルギー1700 cm⁻¹までの範囲を表している)。以下、予稿では2-フェニルアズレンを中心に述べてゆく。この分子のホールバーニングスペクトルの高エネルギー領域において (図2)、いくつかのディップを確認することができた。その遷移強度を蛍光励起スペクトルの強度と比較させることによって、相対蛍光量子収率を求めた。遷移強度は、ピーク面積を評価することで高エネルギー側まで厳密に求めている。その結果、図3に示したように常温気相の吸収スペクトルと比較した昨年と比べ、格段に正確な蛍光量子収率変化曲線を得ることができた。ホールバーニングスペクトルから得られるもう一つの情報にピーク幅がある。蛍光励起スペクトルでは状態寿命が減少する高エネルギー領域で、蛍光強度も減少してしまい観測は困難になる。しかし、ホールバーニングスペクトルではprobe蛍光のフラクチャーエーションの範囲まで観測できる。ピーク幅は低エネルギー領域 (0~1000 cm⁻¹) で~3 cm⁻¹に対し、振動過剰エネルギーが1200 cm⁻¹の領域で~5 cm⁻¹、さらに、高エネルギー側の2500 cm⁻¹以上の領域で出現したピークでは~7 cm⁻¹と大幅に大きくなった。以上の結果を考察すると以下ようになる。すなわち、2-フェニルアズレンは振動過剰エネルギー550 cm⁻¹で急激な蛍光量子収率の減少が表れる。これはIVR (分子内振動再分配) のはじまりと一致しており、分配先の何らかの振動種のひとつに蛍光収率を減少させる電子緩和のchannelが開いていると考えられる (Conical Intersection)。その一方、励起された準位の状態寿命は高エネルギー側で減少はするが、特に550 cm⁻¹を境として増加するこ

とはなく、光許容状態として励起される準位と電子緩和を引き起こす基準座標は完全に独立したものであると考えられる。

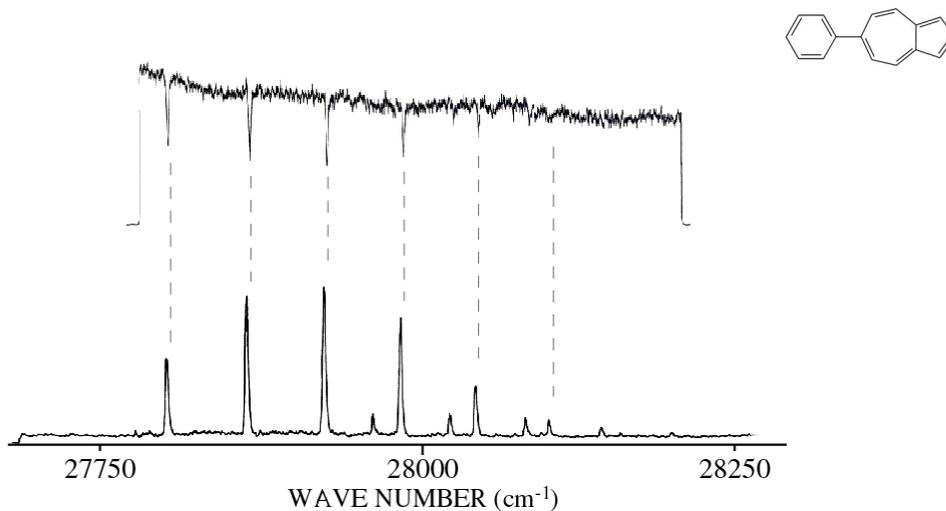


図1 6-フェニルアズレンの蛍光励起スペクトルとホールバーニングスペクトル(0-0バンド領域)

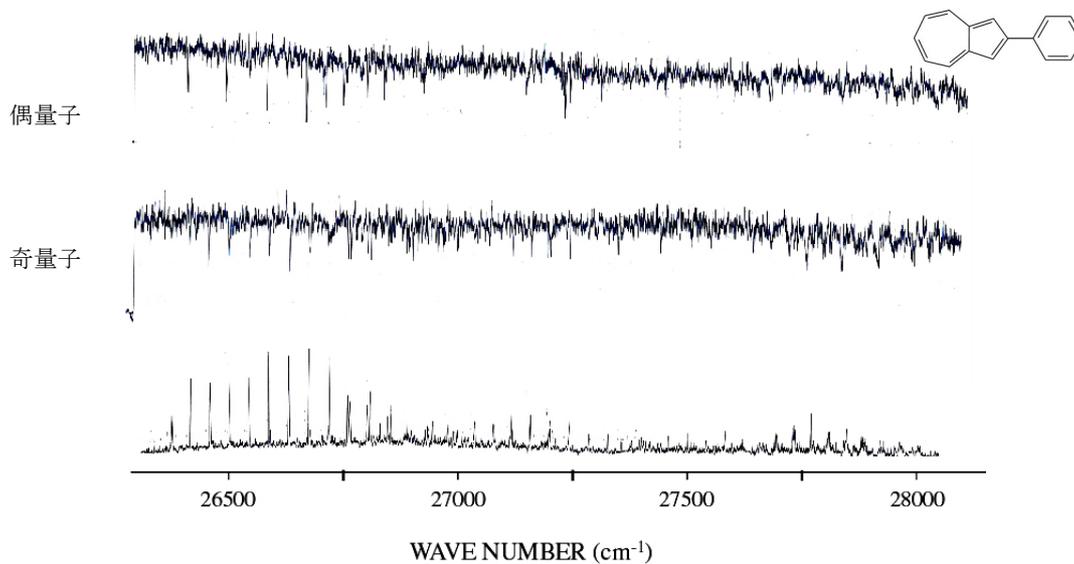


図2 2-フェニルアズレンの蛍光励起スペクトルとホールバーニングスペクトル

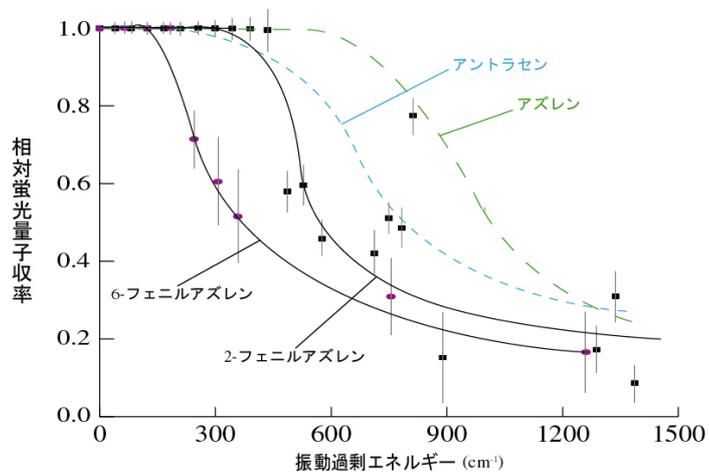


図3 振動過剰エネルギーに対する相対蛍光量子収率変化