

1-メチルおよび2-メチルアズレンの S_1 ホールバーニングスペクトル

(日大工)○豊島 哲、沼田 靖、奥山 克彦、鈴鹿 敢、安並 正文

【序論】

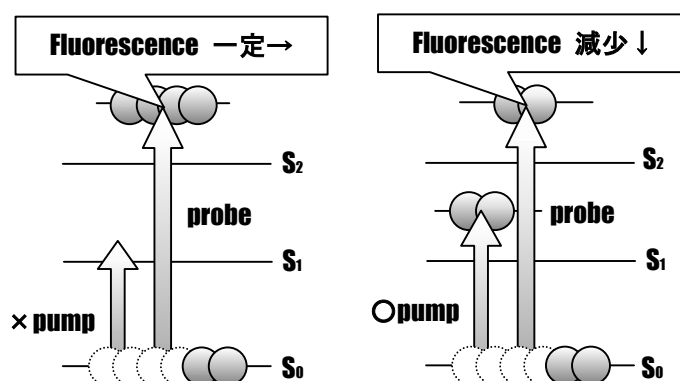
アズレンは最低励起一重項状態(S_1)を励起しても蛍光を発しない珍しい分子である。これは S_1 から S_0 へ速い内部転換が起こるためと解釈され、内部転換速度は S_0-S_1 間のエネルギー差 ΔE に依存する。そこでアズレンに置換基を導入することにより ΔE を変化させると内部転換速度に変化が生じることが期待される。このような観点から当研究室では種々のアズレン誘導体の S_1 振電寿命を超音速分子流におけるホールバーニングスペクトルのバンド幅から見積もってきた。その結果、2-メチルアズレンでは $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 以上の振動過剰エネルギーで突然内部転換速度が増加することが見出された。これと同様の現象がアズレンでも見つかっており、¹⁾ コニカルインターセクションの開始点であると解釈した。²⁾

そこで今回はメチル基の位置を変えた 1-メチルアズレンに着目した。それに加えて 1-メチルアズレンと 2-メチルアズレンは構造異性体であることから、この二つを比較することで純粋にメチル基の部位の違いにより内部転換速度がどのように変化するかを考えることができる。

本研究では 1-メチルアズレンの S_1 ホールバーニングスペクトルを測定し、各バンド幅から状態寿命を計算した。また、アズレン、2-メチルアズレンで見出されたコニカルインターセクションの開始エネルギーが 1-メチルアズレンでも見出されるのならば、これらを比較することにより、アズレン類のコニカルインターセクションのメカニズムについて議論していくことが可能になる。

【実験方法】

レーザー光 (probe 光) で 1-メチルアズレンの S_2 からの蛍光をモニターしながら、別のレーザー光 (pump 光) をその微小时間前に掃引する。もし pump 光が S_1 の振電準位に一致するならば、モニターしている蛍光量は減少する。これで $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトルを得ることができる。これは $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収スペクトルに相当する。さらに各準位のバンド幅から不確定性原理を用いて内部転換速度を求めた。



【結果と考察】

図1に1-メチルアズレンの $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトルを示す。最も長波長側に表れた 13483 cm^{-1} のバンドを 0-0 バンドと帰属した。図に 0-0 からの波数差を示す。

0-0 の半値全幅は 14.2 cm^{-1} と測定され、さらにそこから内部転換速度が $2.67 \times 10^{12}\text{ s}^{-1}$ と

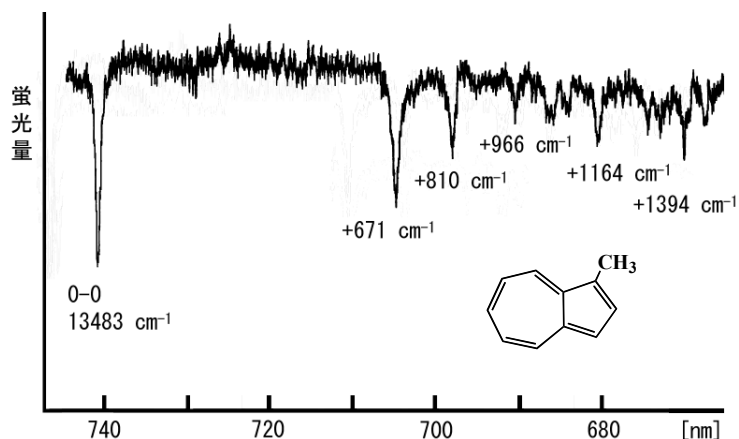


図1: 1-methylazulene の $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトル

計算された。これは、2-メチルアズレンの $0.66 \times 10^{12}\text{ s}^{-1}$ 、アズレンの $1.05 \times 10^{12}\text{ s}^{-1}$ より、かなり速い。これは各分子で基底状態のエネルギーに差があるとしても、1-メチルアズレンの 0-0 がかなり低エネルギー側(アズレンから約 900 cm^{-1} 、2-メチルアズレンから約 1400 cm^{-1})にシフトしているためと考えられる。

次に振動過剰エネルギーに対する半値全幅の関係を図2に示す。振動過剰エネルギー 1000 cm^{-1} 以下の領域では1-メチルアズレンの半値全幅はアズレン、2-メチルアズレンと比較して広いが、増加の傾向は大きな差がない。

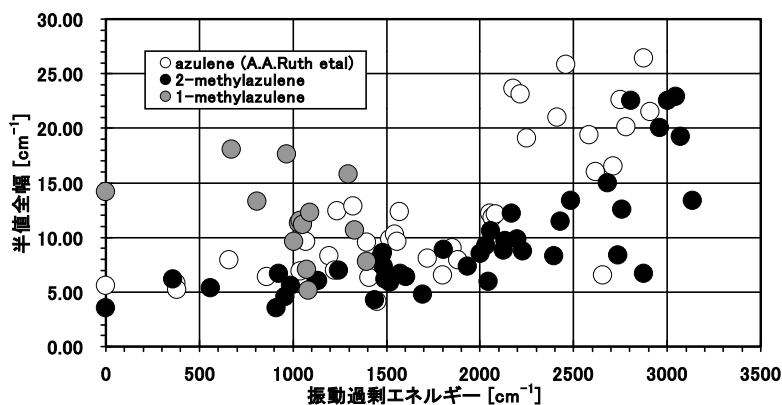


図2: 振動過剰エネルギーに対する依存性

このことから1位のメチル基の振動も内部転換速度に影響を与えていないことが分かる。

さらに 0-0 よりかなり長い寿命を持つバンドも存在していることから、 $S_1 \leftarrow S_0$ 間のエネルギー差が必ずしも全ての振動準位の内部転換速度を決めているわけではないことが見てとれる。振動過剰エネルギー 2000 cm^{-1} 以上の領域はアズレン、2-メチルアズレンともに内部転換速度が急激に増加している所が存在する。しかし一方で増加しない準位も両者で存在しており、Ruth 等はこれをコンカルインターセクションによる寄与が少ない振動準位だと解釈している。このような現象が1-メチルアズレンにも見られるかどうかは現在測定中である。

(1) 豊島、沼田、奥山、鈴鹿、安並 分子構造総合討論会 1P018(2002)

(2) A.A.Ruth, E-K.Kim and A.Hese, *Phys.Chem.Chem.Phs.*, 1, 5121-5128, (1999)