HCCN の蛍光 Dip スペクトルによる振電構造の観測

(東大院総合¹・東大院工²) ○豊嶋ひとみ¹、中島正和²、住吉吉英¹、遠藤泰樹¹

【序】HCCN は電波望遠鏡での観測によって星間空間に存在することが確認されており、天文学 的に興味が持たれている分子である。これまでマイクロ波領域の純回転スペクトル、赤外域の振 動回転スペクトルが多数報告されており、電子基底状態に関しては詳しい研究が行われている。 しかしながら励起状態の振電構造に関する情報はほとんど得られていない。これまでの HCCN の 電子遷移に関する研究はレーザー誘起蛍光法(LIF)で1本の振電バンドが近紫外域に観測されたの みである。観測されたバンドの前後をかなり広範囲に LIF 法で観測しているにもかかわらず、確 実に HCCN と帰属できるバンドは他には観測されていない。HCCN の振電構造に関する情報をさ らに得るためには LIF 以外の方法を用いる必要がある。ここで蛍光 Dip スペクトルを用いると蛍 光性でない状態に関する情報を得ることができる。蛍光 Dip スペクトルとは吸収スペクトルに相 当するスペクトルを蛍光を出す状態への遷移をモニターとして観測するものである。そこで今回 は HCCN の振電構造に関する情報を得るために HCCN の蛍光 Dip スペクトルを観測した。

【実験】CH₃CN をアルゴンで 0.5 %に希釈したサンプルガスを真空チェンバー中に噴出し、パルス放電ノズルで放電することにより、超音速ジェット中に HCCN を生成させた。Nd³⁺: YAG レーザー励起のパルス色素レーザー光をノズルから 4 cm 下流でジェットに照射することでスペクトルを得た。図1にこれまで LIF で観測をされたバンドのスペクトルを示す。今回の蛍光 Dip スペクトルではこのバンドの P₂₂(4)にモニター用のレーザー光を同調した。この状態から生じる蛍光をモニターしたまま二本のレーザー光が対向するように、もう一本の Nd³⁺: YAG レーザー励起のパルス色素レーザー光を HCCN に照射して、対象とする励起状態の付近を観測した。P₂₂(4)からの蛍光を光電子倍増管で観測し、その変化をプロットすることによって蛍光 Dip スペクトルを得た。

【結果、考察】表1に示すように 30360 cm⁻¹-31500 cm⁻¹の領域に 11 の depletion が観測された。 これらは表から明らかなように約8 cm⁻¹の間隔の5 組のペアになっていた。このペアは1 つの振 電バンドの P, R-枝と考えられる。もっとも低エネルギーに存在していた 30369.1 cm⁻¹の depletion よりも 2000 cm⁻¹低エネルギーの領域まで波長掃引したが今のところこの領域では depletion は確 認できなかった。



図1 観測された HCCN の LIF 高分解能スペクトル

図 2 HCCN の蛍光 Dip スペクトル

すでに LIF で観測されているバンドの最小二乗解析から 表1 このバンドの位置、上位状態及び下位状態の実効回転定 数はそれぞれ、 $T_0 = 30363.264(11) \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'_{eff} = 0.35078(52)$ cm⁻¹、B"_{eff}= 0.366467(2) cm⁻¹と決定されている。今回観 測した電子遷移の帰属を行うため HCCN の MRCI / cc-pVTZ レベルの分子軌道計算を行った。この分子の励 起状態の電子配置は直線構造の極限では、(1o)²(2o)² $(3\sigma)^{2}(4\sigma)^{2}(5\sigma)^{2}(6\sigma)^{2}(7\sigma)^{2}(1\pi)^{4}(2\pi)^{2} \ \sigma^{3}\Sigma^{-}$ である。第一励起 状態は...(1π)⁴(2π)¹(3π)¹の電子配置から生じると考えら れる。この電子配置からは3重項の状態として、 $^{3}\Delta$ 、 $^{3}\Sigma^{-}$ 、 ³Σ⁺の3つの状態が生じる。HCCNは基底状態で曲がった 構造をもつと考えられており、電子状態は³A["]である。³ム、 ${}^{3}\Sigma^{-}, {}^{3}\Sigma^{+}$ は非直線構造をとるとすると、それぞれ ${}^{3}A^{'}+{}^{3}A^{''}$ 、 ³A["]、³A[']に対応する。観測されたバンドは全て平行バン ドであると考えられるので、このうち³A["]状態への遷移 が観測されていると考えられる。

1 観測された HCCN の depletion の波数

観測値 (cm ⁻¹)	
30366.1	
30912.5	約 01
30920.3	示J 8 Cm
31041.5	
31049.4	
31415.8	
31423.6	
31439.9	
31447.7	
31494.6	
31502.3	

2 つの ³A["]の励起状態の構造最適化を行ったところ、³Δ状態、³Σ^{*}状態由来の ³A["]は、ともに直線構 造ではなく非直線構造をとっていることが分かった。それぞれの状態の T は ³Δ由来の ³A["]について は 30222 cm⁻¹、³Σ状態由来の ³A["]については 33902 cm⁻¹と計算された。さらに、それぞれの状態の 回転定数は前者の状態に対し 0.34774 cm⁻¹、後者の状態に対し 0.33662 cm⁻¹となった。基底状態の 回転定数の計算値を実験値と比較したところ、0.7%の差でよく一致した。また LIF により観測さ れた 30363 cm⁻¹のバンドの回転定数をこれらの計算値と比較したところ、³Σ^{*}状態と相関する ³A["] 状態のそれとは 4%もの差があったが、³Δ状態からの ³A["]のそれとは 0.9%の差でよく一致した。 このことより、これまでに LIF で観測していたバンド、及び今回新たに観測したバンドは ³Δ状態 と相関する ³A["]状態への遷移であると考えられる。また ³Σ^{*}状態と相関する ³A["]状態が 33900 cm⁻¹ 付 近の領域に存在すると予測されたので、今後この領域について LIF で観測する予定である。さら に HCCN の励起状態の振動数を予測することで、これらのバンドの帰属を行い、この電子励起状 態の詳しい解析を行う予定である。



図 3 HCCN の基底状態、³A状態の MRCI / cc-pVTZ レベルの ab initio による最適化構造

重水素化した *p*-メチルアニソールの単量体と

水会合体のメチル基ねじれ振動

(東農工大院 BASE^A,東農工大農^B)〇山本いづみ^A,高柳正夫^B

【序】大振幅振動の一種であるメチル基ねじれ振動がダイナミックスで果たす役割を明らかに するために,ねじれポテンシャルを詳細に調べることが重要である。芳香環についたメチル基 のねじれポテンシャルは,単量体状態ではよく研究されているが,会合体を形成した状態での 研究は未だ多くない。そこで,超音速分子線中の*p*-メチルアニソール(*p*-MA)の単量体と水 会合体について LIF(Laser-induced fluorescence)励起スペクトル及びホールバーニング (HB)スペクトルを測定し,単量体および水会合体のメチル基(芳香環に直接ついたメチル 基)のねじれポテンシャルを求めることを試みた。また,量子化学計算によりポテンシャルを 求めることを試みた。さらに,メトキシ基のメチル基のねじれ振動と芳香環に直接ついたメチ ル基のねじれ振動のカップリングについての情報を得るために,メトキシ基の水素を重水素置 換した化合物を合成してノーマル種と同様の測定を行い,比較検討した。

【実験・計算】p-MA の重水素置換体(p-MA(methoxy-d₃),Fig.1) は,p-クレゾールの OH 基をヨウ化メチルの重水素置換体(CD₃I) でメチル化することにより合成した。p-MA(ノーマル種)の単量 体および水会合体,p-MA(methoxy-d₃)単量体の LIF 励起スペク トルを,パルス超音速分子線条件下で測定した。p-MA 水会合体に ついては,HB スペクトルの測定も行なった。量子化学計算は, Gaussian 03 で行った。電子基底状態のねじれポテンシャルは, B3LYP/6-31G**法を用いて,ねじれ角を10度おきに固定し,最適 化構造とエネルギーを計算することにより求めた。得られた電子 基底状態(S₀)の各最適化構造に TD-B3LYP/6-31G**法を用いる ことにより,電子励起状態(S₁)のポテンシャルを計算した。



Fig.1 p-MA(methoxy- d_3)

【結果と考察】*p*-MA(ノーマル種)に水を加える前後の LIF 励起スペクトルを, Fig. 2 に 示す。帰属を四角で囲んだバンドが水会合体のものである。 HB スペクトルの測定結果を Fig. 3 に示す。(a)~(c)は,それぞれ水会合体のバンドをプローブして測定したものである。 (a)は 1e のバンド(35539.1 cm⁻¹)を,(b)は 0a1 のバンド(35541.6 cm⁻¹)を,(c)は 0a1, 1e のバ ンドの低波数側に観測されているバンド(35523.1 cm⁻¹)をそれぞれプローブして測定した HB スペクトルである。また,(d)は LIF 励起スペクトルの水会合体の部分を拡大したスペク トルで,*印は分子間振動を示した。Figs. 2 および 3 よりねじれ振動の帰属を行なった。

水会合体のスペクトルには,ねじれ振動によるバンドよりも分子間振動によるバンドが顕著に 観測されている。このことは, *p*-MA と水分子との位置関係が電子励起により大きく変化する





ことを示唆している。一方,水会 合体の 0a1 .1e のバンドよりも低 波数に観測されているバンドは, 水会合体とは別の分子種による ものであることが HB スペクト ルの測定結果から明らかになっ た。このバンドは,分子線中の水 濃度依存性から p-MA に水分子 が2個以上付いた会合体による ものである可能性が高い。

Table 1 にノーマル種の単量 体および水会合体 , *p*-MA (methoxy-d3)単量体それぞれの ねじれ振動数の実測値をまとめ て示した。また,従来用いられ てきた解析法で観測されたね



じれ振動数から求めたねじれ振動の振動数と計算に用いたポテンシャルのパラメーター(三回 および六回対称の障壁の高さ 1%および 1%と内部回転の回転定数 B)の値を示した。

ノーマル種の単量体および水会合体のそれぞれについて,回転定数 Bの値が 4.25, 4.21 cm-1 と非常に小さい値となった。通常のメチル基では, B の値がこのように小さな値になることは ない。メチル基ねじれ振動が他の低波数の振動とカップルすることにより異常な振動数を示し ている可能性が考えられる。カップリングの相手として最も可能性の高いメトキシ基のメチル 基ねじれ振動の影響を調べるために p-MA(methoxy-ds)の LIF 励起スペクトルを測定し, ノー マル種と重水素置換物とでメチル基のねじれ振動に変化が見られるかどうかを調べた(Table 1)。 その結果,両者のメチル基ねじれの振動数には大きな違いが見られなかった。反対に,重水素 置換体の Bがノーマル種よりもさらに小さいことが解析の結果見出された。従って,メトキシ 基のメチル基ねじれ振動とのカップリングが Вの異常な値の原因ではないと考えられる。

一方,量子化学計算により求めたノーマル種の単量体および水会合体のメチル基ねじれポテ ンシャルの形状は、ねじれ振動数の観測値から求めたポテンシャルとほぼ同じものとなった。 このことは、観測値の解析で求めた レシおよび レ。の値が正しいものであることを示唆している。 量子化学計算で求めたポテンシャルを用いて計算した Bも,異常に小さな値となった。

p-MAのメチル基ねじれ振動について異常な Bの値が得られる原因として,現在無視して いる Bの値のねじれ角依存性が考えられる。この点について,さらに検討を進めている。 【謝辞】p-MA(methoxy-d)の合成に際して、東農工大院 BASE の荻野賢司助教授と荻野研究 室のメンバーに種々ご指導いただきました。感謝いたします。

Species	<i>p-</i> MA		<i>ρ-</i> MA+H ₂ O		ρ -MA(methoxy- d_3)	
	Observed	Calculated ^a	Observed	Calculated ^b	Observed	Calculated ^c
0a ₁	0	0	0	0	0	0
1e	0	0	0	0	0	0

15

52

68

17

51

68

17

51

68

Table 1 p-MA 単量体、水会合体および p-MA(methoxy-d₃)の S₁におけるねじれ振動数 (/cm⁻¹)

68 ^a: V_3 =28 cm⁻¹; V_6 =-39 cm⁻¹; B=4.25 cm⁻¹ ^b: V_3 =26 cm⁻¹; V_6 =-44 cm⁻¹; B=4.12 cm⁻¹

15

52

^c: $V_3=36 \text{ cm}^{-1}$; $V_6=-38 \text{ cm}^{-1}$; $B=4.00 \text{ cm}^{-1}$

17

49

70

2e

3a₁

4e

17

49

70

アセトアルデヒドのメチル基ねじれ振動と

面外変角振動のカップリング

(東農工大農) 松野裕子,高柳正夫

<序> 超音速分子線中のアセトアルデヒドとその3種類の重水素置換体のLIF励起スペクト ルを測定し,以前報告した[1]。アセトアルデヒドはメチル基ねじれ振動とホルミル基面外変 角振動の2つの大振幅振動を持ち両者が相互作用するために,低波数に複雑なプログレッショ ンが観測される。これまでにも,様々な量子化学計算を用いて,この複雑なプログレッション を解析する研究がなされている。 最近では,この2つの振動モードの相互作用を考慮した2 次元での量子化学計算[2]や,さらに CCOの変角振動を含めた3次元での解析[3]もなさ れている。ここでは,これら2つの振動モードに関する2次元のポテンシャルを DFT(S₀) および TD-DFT(S₁)計算で求めた。DFT,TD-DFT は他の ab initio 計算に比べ簡便である が,*m*-トリニトリルのねじれ振動のポテンシャルを良く再現できることがわかっていたので, アセトアルデヒドにも適用できるかを試みた。文献値との比較によって DFT,TD-DFT 計算 の有用性を確かめた。得られたポテンシャルから,(1)両振動モードの相互作用の大きさの考 察,(2)振動数の計算方法の検討,の2点を行なった。

<計算方法> 計算には, Gaussian 98 を用いた。Soは, B3LYP/6-311++G**法を用いてメチル 基のねじれ角とホルミル基 H の面外変角振動方向への角度を固定して構造最適化を行ない, 各 構造におけるエネルギーを求めた。前者は,メチル基の水素原子のうちの1つが CCO 平面上に あり,CO 結合と同じ方向を向いているときを0°として 60°まで 10°おきに固定し,後者は, ホルミル基の水素原子が CCO 平面上にある時を 180°として 135~225°の範囲で最小 1°お きに固定して計算した。一方 S1のポテンシャルは, S0で得られたそれぞれの角度での最適化構 造について TD-B3LYP/6-311++G**で励起エネルギーを計算することにより求めた。

<結果と考察> はじめに, B3LYP/6-311++G**法で計算した IR スペクトルを実測の IR スペ クトル [4]と比較した。結果を Fig. 1 に示した。計算結果は実測結果をよく再現しており, この計算方法がアセトアルデヒドに適用可能であることがわかった。

計算によって求められた2次元ポテンシャルを, Fig.2(S₀)およびFig.3(S₁)に示した。S₀ は,メチル基の水素原子を除く各原子が平面上にある構造が最も安定であるが,メチル基のねじ れ運動にともなって,ホルミル基の水素原子が最大で2°面外に曲がることが見出された。一方, S₁でも同様に最も安定な面外角は一定ではなくメチル基のねじれ角によって最大で2°変化して いる。このようにして求めたポテンシャルから,アセトアルデヒドのメチル基ねじれ振動と骨格

の面外変角振動は,SoとSiのいずれに おいても完全には独立でないことが明 らかになった。しかしながら,メチル 基が回転したときのホルミル基の水素 原子の動きは最大2°程度と小さく,そ の点からは,メチル基は近似的には面 外変角の運動とは独立にねじれ運動を していると考えることができる。

そこで,ホルミル基の水素の面外角 を最もエネルギーが低い構造におけ





Table 1 計算で求めたねじれポテンシャルのパラメーター値 (/cm⁻¹)の比較

S			S ₁			
方法	DFT	MP2/6-311G[5]	MCSCF[6]	TD-DFT	高分解 LIF[7]	MCSCF[6]
V_3	385.3	412.5	481	-701.4	721.4	732
V_6	12.6	3.2		-182.0		

る角度($S_0 \circ 0^\circ$, $S_1 \circ 43^\circ$)に固定してメチル基を回転させたときにどのようなポテンシャルになるのかを調べ,同様のポテンシャルの文献値と比較した。計算で求めたポテンシャルは近似的に,三回および六回対称の障壁の和(それぞれの高さがそれぞれ $V_3 \ge V_6$),すなわち $(1/2)\{V_3[1-\cos(3\phi)]+V_6[1-\cos(6\phi)]\}$,(ϕ はねじれ角)で表わすことができることがわかった。結果を Table 1 に示す。

Table 1 からわかるように,今回 DFT および TD-DFT で求めたねじれポテンシャルは,他の 方法で求めたポテンシャルとほぼ同じものとなることがわかった。(S1の結果で,TD-DFT の結 果が他の計算結果と符号を異にしているのは,ねじれ角0°のとり方が異なるためである。)この ことは,アセトアルデヒドのねじれ振動と面外変角振動のポテンシャルの計算に DFT および TD-DFT 計算も有効であることを示唆している。

Table 1 のパラメーターを用い,最適化構造における内部回転の回転定数 Bを用いて Si でのメ チル基ねじれ振動の振動数を計算すると,計算結果と実測結果の合いはよくない。振動数の計算 には,面外変角振動の効果も考慮しなくてはいけないものと考えられる。現在,計算法の改善を 検討中である。

<謝辞> 本研究の量子化学計算を行うに当たって,東農工大院 BASE の中田宗隆教授,工藤 聡 助手,赤井伸行氏,二見能資氏にいろいろとご教示いただきました。感謝いたします。

<参考文献>

- [1] T. Kono, M. Takayanagi, and I. Hanazaki, Laser Chem., 15, 249 (1995).
- [2] A. Niño, C. Munoz-Caro, and D.C. Moule, J. Phys. Chem., 98, 1519 (1994).
- [3] A. Niño, C. Munoz-Caro, and D. C. Moule, J. Phys. Chem., 99, 8510 (1995).
- [4] K. B. Wiberg and C. Y. Thiel, J. Phys. Chem., 99, 1385 (1995).
- [5] L. Goodman, J. Leszczynski, and T. Kundu, J. Chem. Phys., 100, 1274 (1994).
- [6] M. Baba, U. Nagashima, and I. Hanazaki, J. Chem. Phys., 83, 3514 (1985).
- [7] H. Liu, E. C. Lim, C. Muñoz-Caro, A. Niño, R. H. Judge, and D. C. Moule, J. Mol. Spectrosc., 175, 172 (1996).

レーザ活性色素材料の構造-物性相関: 有機半導体レーザ実現に向けて

(信州大繊維) 〇坂井賢一 ・ 続木武雄 ・ 本吉谷二郎 ・ 井上将光 ・ 伊藤恵啓 ・ 市川 結 ・ 藤本哲也 ・ 山本 巌 ・ 小山俊樹 ・ 谷口彬雄

【はじめに】 近年の有機発光ダイオード(OLED)研究の進展を背景に,有機レーザダイオ ードの開発が脚光を浴びている.¹⁾⁻³⁾現状は光励起によるレーザ発振(レーザ色素の希釈薄 膜に,レーザ光を照射することによる導波発光の利得狭線化)が確認されている段階にある が,今後電流励起によるレーザ発振の実現に向けて,以下に示すような課題が指摘されてい る.

- (1) レーザ発振に必要な電流密度(~kA/cm²)とOLED構造に通電可能な電流密度(数 A/cm²)の差を如何に埋めるか?
- (2) OLED 駆動時に素子内部に蓄積するポーラロンの吸収を如何に回避してエキシトン 発光からの利得を取り出すか?
- (3) 金属電極による伝播損失を如何に低減させるか?

我々は課題(1)を克服するための材料面からのアプローチとして、より低い励起エネルギ ーでレーザ発振可能な発光材料を探索している. 今回、ベンゼン、エチレン、オキサゾー ルなどのπユニットがσ結合を介して直鎖状に連結した構造をもつ色素溶液レーザ用材料を 中心に、薄膜での光励起によるレーザ発振特性を評価し、分子の基本骨格としきい値の相関 について検討した.⁴⁾

一方,課題(2)に対し,Tessler等はポーラロン減衰後にエキシトンの利得を取り出す パルス電圧駆動型素子を提案しているが、⁵⁾それにはレーザ活性能をもつ長寿命発光材料が 必要不可欠である.我々は,近年高い発光効率の達成が可能なことでも注目されている燐光 性発光色素を対象にしたレーザ活性材料の開発を試みており,当日はその結果についても報 告する予定である.

【実験】 色素分子はポリカーボネート(PC-BisZ)に対し 5wt%の濃度でドープし, ガラ

ス基板上に膜厚が 300nm 程度になるよう スピンコート成膜した. 窒素ガスレーザを 基板に垂直な方向から照射し端面からの導 波発光を検出,その利得による狭線化の程 度で色素のレーザ活性能を評価した.

【結果】 今回測定した直鎖構造をもつレ ーザ色素のほとんどは,ポンプ光のエネル ギー増加に伴い, Fig. 1 に示すような利得 狭線化した発光(増幅自然放出光, ASE) スペクトルを示した.代表的なものを Table 1 にまとめる. これら直鎖状色素に対して, クマリンやローダミン骨格のレーザ色素で



Figure 1. Change in emission spectra of 4-4'-bis[4-(di-*p*-tolyl-amino)styryl]biphenyl by increasing pump energy.

 Table 1. Gain-narrowing performance of representative linearchain-structred dyes in spin-coated film.

	Threshold (µJ/cm ²)	FWHM (nm)	Intensity (10 ⁴ cnt.)
3PV	r, 4	6.3	60
	D ~ ™ 5	13.7	20
DSBP	} –в. 2	7.1	40
QP	_{R2} 10	8.8	7
POPOP C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	26	6.8	3
	14	5.7	5
рани ввот ЭСССАЗСКО ч	<u>ڊ</u> 10	2.6	30

はASEを観測することが出来なかった. よって希釈薄膜状態でのレーザ発振には 直鎖状色素が有効であることが判った. 中でも 3PV, 4PV, DSBP のようなスチ リルベンゼン骨格をもつ色素のしきい値 は数µJ/cm²と他のものに比べ1桁低く, 発光強度は1桁大きいという結果が得ら れた.最も低いしきい値は DSBP の 2 µJ/cm²であった.一方,BBOT は最も 利得狭線化し(半値全幅 FWHM = 2.6nm),高いスロープ効率を示した.

【考察】 有機色素のレーザ発振も無機 の場合と同様のレーザ4準位モデルによ って説明される:(i)基底状態S₀の平衡 点,(ii)励起状態S₁におけるS₀からの

R₁: di-p-tolylamino group, R₂: diphenylamino group.

Frank-Condon 振電準位, (iii) S, の平衡点, (iv) S₀におけるS, からの Frank-Condon 振電準位. つまりASEは (iii) から(iv)へのバイブロニック遷移で生ずる.

分子軌道計算の結果から、最も低いしきい値を示した DSBP の電子遷移に伴う構造変化 は、分子中心部に存在する2つのベンゼンの間の σ 結合における捻れ振動を介して起こると 予測されるのに対し、3PV では中心のベンゼン環から伸びる2つの σ 結合部を基点とした 捻れ振動が関与するものと考えられる。このような状況は、分子を構成する π ユニットの数 (M)が偶数か奇数かに依存する。つまり N=6 の DSBP は、N=5 の 3PV や N=7 の 4PV に比べ電子遷移にカップルする振動の自由度が少なく、無輻射失活パスが少ないと推測され る。これは奇数個の π ユニットからなる色素のしきい値近傍の発光スペクトルにのみ ASE に寄与しない振動構造が現れることからも支持される。

よって,レーザ色素の低しきい値化には偶数個のπユニットからなる直鎖状色素を設計し, ASEに関わらないバイブロニック遷移を抑制することでレーザ発振波長での蛍光量子収率 を高めることが重要であると考えられる.

【謝辞】 本研究は「文部科学省指定による長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一 環として実施されたものであり,関係者各位に感謝致します.

【参考文献】

- 1) N. Tessler, Adv. Mater., 11, 363 (1999).
- 2) V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, and S. R. Forrest, *IEEE J. Quan. Elect.*, **36**, 18 (2000).
- 3) M. D. McGehee, and A. J. Heeger, Adv. Mater., 12, 1655 (2000).
- 4) K. Sakai, T. Tsuzuki, J. Motoyoshiya, M. Inoue, Y. Itoh, M. Ichikawa, T. Fujimoto, I. Yamamoto, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Chem. Lett.*, to be published.
- 5) N. Tessler, D. J. Pinner, V. Cleave, P. K. H. Ho, R. H. Friend, G. Yahioglu, P. Le Barny, J. Gray, M. de Souza, and G. Rumbles, *Synth. Met.*, 115, 57 (2000).

ポルフィリンアレイの電場誘起電荷移動

(東北大院理)〇中井克典、加藤毅、Riadh Sahnoun、河野裕彦、藤村勇一

[序]

芳香族化合物を一次元状に結合した分子鎖は、光による電荷分離に引き続く電荷移動 が期待される。この電荷移動は外部電場により促進、抑制などの制御が可能であると考 えられる。電場変調吸収スペクトルは電荷移動を直接観測する手段として注目されてい るが、分子アレイにおける電荷発生、電荷移動の機構の解明は、そのスペクトル形状の 複雑さから、理論的な解釈、解明がもとめられている。¹⁾本研究では、ポルフィリン分 子アレイの電子状態を密度汎関数法(DFT)や時間依存密度汎関数法(TDDFT)をもちい て求め、特に電子状態の群に注目し、スペクトルの説明や電荷分離状態の決定、電荷移 動量の見積りなどを行った。

[計算方法]

ポルフィリンの単量体、二量体について DFT 法 (B3LYP/6·31G(d))を用いて構造最適化を行な った (図 1)。励起電子状態は TDDFT (B3LYP/6·31G(d))をもちいて一重項励起状態 を計算した。また、DFT(B3LYP/6·31G(d))を用 い、各群における最低電子励起状態の電子密度 を求めた。外部電場は分子の長軸に沿ってかけ た。



[結果]

ポルフィリン二量体の電子状態を、TDDFT 法を用いて外部電場を変化させて計算したところ、実測における電場変調スペクトルに相当する遷移エネルギーの変化がみられた。図2にこの電子吸収スペクトルに関与する励起電子状態のエネルギーを示す。



外部電場によって各状態はエネルギーのシフトが観測されたが、その変化の様子は一 様ではなく、エネルギーシフトにおける複数の要因が存在していることが予想された。

[外部電場によるエネルギー変化]

電場による状態エネルギー変化は、永久双極子モーメント μと分子分極率 ^αを用いる ことにより式(1)を用いて表すことができる。

$$E_i(\varepsilon) = E_i(0) - \mu \varepsilon - \alpha \varepsilon^2 / 2 \tag{1}$$

この式(1)を用いて TDDFT によって得られた電子状態のエネルギーをフィットさせる ことにより、各状態の μe^{α} を見積もった。

電場の影響が小さな電子状態のエネルギー変化は、分子分極率のみをもちいて表すことが可能で、その大きさはポルフィリン単量体において得られた値のほぼ2倍になっており、ポルフィリン環は単独で外部電場の影響を受けていると考えられた。一方、永久 双極子モーメント^μは非常に電場に大きく影響をうける電子状態において値をもち、その大きさは約10 a.u. と見積もられた。

[電荷移動量の見積り]

電場により大きく状態エネルギーを変化させる状態は、電荷移動電子状態であること が期待される。TDDFTによる計算結果より、この状態として Ao 群の最低電子状態が 含まれていることが示された。そこで、この電子状態のキャラクターを明らかにするた めに、対称性を固定した DFT 法をもちいて計算をおこなった。

A2群最低電子状態の双極子モーメントの大きさは外部電場無しで約7a.u. 、外部電場 が2.0×10⁻³a.u. で約10a.u. であると計算された。この値は、TDDFT、DFT 法に よって計算された電子状態のエネルギーの電場依存性から求めることのできる双極子 モーメントの大きさとほぼ同程度であった。また、得られた Mulliken population を用 いて計算した双極子モーメントもほぼ同一の値を示した。このことは、電子状態のエネ ルギー変化から双極子モーメントの大きさを見積もることの妥当性を示す結果である。 双極子モーメントを Mulliken populationを用いて表すことが可能であったことから、 電子の移動量を見積もった。ポルフィリン環毎に電荷を求めることで、電子の移動量を 見積もったところ、約0.65 個の電子がポルフィリン環を移動している結果が得られた。 この電子の移動は、ポルフィリンの環全体にわたって起っていることも明らかになった。 この結果は、式(1)より求めた双極子モーメントとポルフィリン環の中心間距離を用い て見積もった電子の移動量とも一致している。

しかし、TDDFT 法と DFT 法を用いた場合では、A2電子状態のエネルギーの位置が大きく異なって現われた。太田らの電場変調スペクトルの実験結果によると、遷移強度の大きな Soret 帯と電荷移動状態とは非常に近接していると示唆されている。2 TDDFT 法ではこの二つの状態は比較的離れて存在しており、DFT 法により得られた電子状態がより実測の結果をよく再現していると考えられる。当日は更にこの電子状態のエネルギーの妥当性や、電子の正確な移動量についての検討、状態間の遷移のレーザーにおける制御の可能性についても発表する。

1) A. Osuka and H. Shimidzu Angew. Chem. Int. Ed. 36, 135 (1997).

2) N. Ohta, Y. Iwaki, T. Ito, I. Yamazaki and A. Osuka, J. Phys. Chem. B 103, 11242 (1999).

りん光 OLED 材料、Ir 錯体における三重項発光状態の帰属

(日大工) ○吉田 玲、堀 貴博、木戸 寛明、鈴鹿 敢

[目的]

りん光系有機 EL 素子発光材料は、その将来性から現在精力的に研究が進められている。これ までに我々は、1999 年 Baldo らによって報告された ¹)Ir(ppy)₃に加え、配位子を変えた Ir(bhq)₃、 Ir(thpy)₃、Ir(ppy)₂(bhq)、Ir(dbq)₃(図-1)の錯体を合成した。Ir 錯体の発光起源は、Güdel らによ る分光学的実験によって研究されたが、³ π — π * と ³MLCT のいずれか、はっきりと解明されて いなかった。²⁾³⁾そこで我々は、最近、青色発光材料として開発された FIrpic(図-1)も加え⁴、これ らの発光を極低温中で観測するとともに蛍光励起スペクトルとの比較、りん光寿命のデータをも とに ³MLCT、³ π — π *のどちらを起源とするのかを見出すことを目的とした。また実際に EL 素 子をつくりその発光特性も検討したので報告する。⁵⁾⁶⁾



[実験]

錯体の合成は、Na₃[IrCl₆]に Hppy を反応させ Ir(ppy)₃を、Ir(dbq)₃は Hdbq を、Ir(ppy)₂(bhq)
は Hppy と Hbhq を反応させ合成した。合成したサンプルはすべて MS および、NMR で同定し
た。6Kでの測定は、サファイア板にサンプルを蒸着したものをクライオスタット内に設置し、分
子ターボとロータリーポンプを用いて真空度を 1×10³Pa にして、小小冷凍機で 6Kまで冷却し
た。光源は、Yag レーザーの 3 倍波 355nm を用い、サンプルからの発光を分光器で分光し、光電
子増倍管でシグナルを検出した後、ボックスカー・アベレイジャーにて処理して測定した。吸収
スペクトル、蛍光励起スペクトルは通常の分光光度計を使用した。
[結果]

図・2 は、THF 中 77K における Ir(ppy)₃、Ir(thpy)₃、FIrpic のりん光、りん光励起スペクトル である。吸収は、室温で測定した。Ir(ppy)₃の吸収スペクトルは 380nm 付近に吸収ピークをもち、 さらに長波長側に長くすそをひいている。この吸収帯はGüdel らにより ¹MLCT と帰属されてい る。発光帯はこの吸収帯よりはるか長波長の 500nm 領域にあり寿命の測定からりん光であると帰 属されている。このりん光をモニタしてりん光励起スペクトルを測定すると、吸収帯のすそ野領 域に構造をもつ励起スペクトルが観測される。これらのピークは So-T1 吸収帯に対応している。 この S-T 吸収帯は³ π - π * および ³MLCT 帯が重なって現れていると考えられる。³MLCT な らばその発光はブロードなスペクトルが予想され ³ π - π * 帯ならば構造をもつスペクトルが得 られるはずである。図・2 のりん光のスペクトルをみると Ir(ppy)₃、Ir(thpy)₃と FIrpic はある程度 構造をもち励起スペクトルとミラーイメージの関係にある。これら分子の origin を探索するため に 6K でのりん光スペクトルを測定した。図・3 に示すように Ir(ppy)₃および FIrpic ではブロード なりん光が得られ Ir(thpy)₃ では、構造をもつスペクトルが得られた。現在のデータからは $3\pi - \pi^*$ か 3 MLCT か帰属するに足るスペクトルは得られていないが Ir(thpy)₃ は $^3\pi - \pi^*$ 性をもつ りん光と考えている。EL 発光はすべての分子で構造のないブロードなりん光として観測されてい るので区別できない。今後、溶液中のスペクトルを 6K 以下で測定してりん光の origin を特定す る予定である。



[謝辞] 千歳科学技術大学の安達千波矢博士のご教示に感謝いたします。

Intensity Flrpic Ir (ppy) 3 Ir (thpy) 3 6 4 Intensity Intensity 0 500 520 540 560 580 600 620 640 650 700 550 600 500 550 600 Wavelength (nm) Wavelength (nm) Wavelength (nm)

図-3 6Kにおける Ir(ppy)3、Ir(thpy)3、Firpic のりん光スペクトル [参考文献]

- 1) M.A.Baldo, S.Lamansky, et.al: Appl. Phys. Lett., 75, 4(1999)
- 2) Mirco G.Colombo and Hans U.Güdel:Inorg.Chem.32,3081(1993)
- 3) Mirco G.Colombo and Hans U.Güdel et.al:Inorg.Chem.33,545(1994)
- 4) C.Adachi,R.C.Kwong,P.Djurovich,V.Adamovich,M.A.Baldo,M.E.Thompson,and S.R.Forrest : Appl.Phys.Lett.,79,13,2082(2001)
- 5) 吉田、鈴鹿、木戸 光化学討論会 2P12(2002)

図-2

6) 吉田、浜潟、吉田、木戸、安並、鈴鹿 応用物理学会予稿 28p-A-9(2003)

3重項ヘリウムのリュードベリ状態のシュタルク効果 ―電場による原子・分子制御―

(東北大院理)山北佳宏、〇高橋理沙子、大野公一

【序】気相中で原子・分子の並進運動や配向を制御することは、衝突反応のみならず高分解能 分光の観点からも興味が持たれる。本研究の目的は、リュードベリ状態のシュタルク効果を利 用して、原子・分子について偏向や減速などの空間制御を行うことにある。リュードベリ状態 において緩く束縛された電子は大きな電気感受率をもたらし、無極性・非磁性な中性分子でも 電場に対して大きなシュタルク効果を示す。シュタルク効果はある磁気量子数を持つ状態の電 場に対するエネルギー的安定性を示しているので、双極子電場などの不均一電場を用いること により、原子・分子に力を与えることができる。本研究では、そのために不可欠なシュタルク 状態のエネルギー準位に関する知見を得るため、最も軽い多電子原子である He 原子について 実験を行い、簡単な理論計算を用いてスペクトル解析と空間制御のシミュレーションを行った。 本研究の目指す知見と手法は、希ガスのリュードベリ状態の衝突反応などに応用可能な、一般 的なものであると言える。リュードベリ状態を利用した空間制御の意義は、非磁性かつ無極性なす べての中性の原子・分子に原理的には適用できることであり、リュードベリ状態の顕著な物理的特異 性を利用することから新規な実験的発展が期待される[1-3]。

【実験】窒化ホウ素ノズル中の中 空陰極電極とスキマーとの間の連 続放電によって、噴流中のHeを励 起した。ディフレクターによりイ オンと高リュードベリ状態から成 る不要成分を除去した後、0-1600 V/cm のシュタルク静電場の存在 下でナノ秒紫外レーザー光でリュ ードベリ状態に光励起し、パルス 幅1 µs の 6000 V/cm のパルス電場 で光励起の 0.8 µs 後にイオン化し、 40 cm の飛行距離を経てマイクロ チャンネルプレートで観測した。 【計算】スペクトルと空間制御の解

析には、量子欠損を最適化して得ら



図 1 6000 V/cm の電場イオン化で検出した He(1snp³P) リュードベリ系列の He(2³S) 経由 1 光子励起スペクトル

れる無摂動の球面表示の固有関数 $|v,l,m\rangle$ を基底とし、式(1)を用いて算出されるハミルトニアン $\hat{H}=\hat{H}_0+eFz$ の行列対角化を用いた。ここでvは有効主量子数である。基底関数には主量子数 $n\leq 22$ の 固有関数をすべて含めた。

$$\langle \mathbf{v}, l, \mathbf{m} | \mathbf{z} | \mathbf{v}', l', \mathbf{m} \rangle = \delta_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \delta_{l, l' \pm 1} \cdot \langle l, \mathbf{m} | \cos \theta | l', \mathbf{m}' \rangle \langle \mathbf{v}, l | \mathbf{r} | \mathbf{v}', l' \rangle \tag{1}$$

【結果と考察】図1はシュタルク電場のない状態で測定されたリュードベリ励起スペクトルであ る。3 重項の量子欠損 μ==0.063 を用いたエネルギー準位の計算は、文献値で波数較正した実 測スペクトルを平均自乗誤差 0.04 cm⁻¹ で再現する。このことから、図 1 のスペクトルには He(2³S)以外の状態を始状態とする遷移が含まれていないことが示され、分離されたピークは $He(2^{3}S) \rightarrow He(1snp^{3}P)$ 遷移によって励起されたn=15-58の3重項リュードベリ状態に帰属される。 ³S, J=1の始状態からは³P, J=0,1,2の終状態が励起されうる。Jの異なる微細構造の分裂幅は1/n³ に比例すると考えられるので、1s3p³P状態での分裂幅の実験値 0.357 cm⁻¹から、n=15 の分裂幅 は 0.003 cm⁻¹と見積もられる。従って、無電場の条件で微細構造が分解されていないことは、 励起光の線幅が約0.1 cm⁻¹であることと矛盾しない。図1の強度分布はXeなどの他の希ガス原 子の場合と同様の典型的なものである。電場イオン化の遅延時間が 0.8 µs と短いことから、黒 体放射誘起の遷移の影響は小さいと言える。従ってこの強度分布は主として振動子強度を反映 していると考えられるが、パルス電場の立ち上がり(下がり)時間 150 ns に影響されて n の大き な浅い状態ほど電場イオン化が長時間起こることが予想される。n=15まで低いのリュードベリ 状態が観測されていることは、古典的なポテンシャル鞍点における有効主量子数が n=15.2 と計 算されることから説明される。n=15,16のピークが n≥17のピークに比べて強度が弱いことは、 しきいエネルギーのより浅い非断熱的なイオン化機構が寄与している可能性が高い。

図2に、主量子数*n*=17の状態の実測と計算のシュタルクスペクトルを0-1000 V/cmの範囲について示す。*n*のより大きな領域では、断熱イオン化しきい値*IE*-6.1√Fより大きなエネルギーを持つ状態ではシュタルク電場によってイオン化され、それ以下ではシュタルク多岐線の交差が明瞭に観測される。 図2に示すように、計算は実測スペクトルのシュタルク多岐線の振動数と全体の強度分布を良く再現

していると言える。しかし、実測のバンド幅は 計算よりかなり大きい。励起光の偏光はシュタ ルク電場に対して直交するσ-偏光条件 (ΔM,=±1)であり、J=0,1,2の終状態とその全て の磁気量子数が光学許容となる。従って、図2 では実験条件による線幅のブロードニングが 重なっていると思われるものの、シュタルク分 裂した微細構造が分解されている可能性があ る。この詳細を明らかにするためには、スピン のカップリングを考慮に入れた理論計算を行 う必要がある。このようにして実測値との一 致を調べたシュタルクマップを用いること により、不均一電場を用いた空間制御のシ ミュレーションを行うことが可能となる。

[3] 山北、2002年分子構造総合討論会、1EY05.



図2 σ-偏光条件で測定した He(1s17p³P)リュー ドベリ状態の静電場シュタルクスペクトル

S. R. Procter, Y. Yamakita, F. Merkt, and T. P. Softley, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 667-675 (2003).

^[2] Y. Yamakita, S. R. Procter, F. Merkt, and T. P. Softley, *J. Chem. Phys.* (to be submitted).

ドップラーフリー2光子吸収分光法による 重水素化ナフタレンの高分解能分光

(神戸大分子フォト、京大院理^{*})〇大久保光士、御園雅俊、Baek Dae-Yul、小塩裕司、 馬場正昭^{*}、加藤肇

【序】 ナフタレンは励起状態において 1 重項-3 重項間相互作用や振動準位間相互作用 が存在することが知られており、高分解能分光を適用することで孤立系における多原 子分子のダイナミクスについて様々な知見が得られる。我々は以前、磁場中において ナフタレンの $A^{-1}B_{1u}(v_{21}=1) \leftarrow X^{-1}A_g(v=0)$ 遷移のドップラーフリー2 光子吸収スペクトル を測定し、各回転線の Parallel コリオリ相互作用によるエネルギー変化や Zeeman 広が りを観測した¹⁾。

今回は重水素化したナフタレン(C₁₀D₈)について同じ遷移を測定した。摂動の相手や 大きさを調べ、ナフタレンの結果と比較することで、エネルギー準位構造や励起状態 のダイナミクスに対する同位体効果について考察する。

【実験】光源に Nd³⁺:YVO4 レーザー励起の波長連続可変色素レーザー(波数 16843.5-16846.0 cm⁻¹、出力1W、直線偏光)を用いた。このレーザー光をアイソレーターに通した後、サンプルセルを配置した外部共振器に入射させた。外部共振器は2枚 のミラーからなる Fabry-Perot 型光共振器で、ミラーの反射率は入射側 90%、もうー方は 99%になっている。共振器のフィネスは 40 であり、共鳴条件を満足させること によって光強度を 40 倍に増大させた。測定中もこの共鳴条件を保つため、誤差信号を用いてフィードバッグをかけることにより、共振器長を制御した。さらに、電磁石を用いて、光の進行方向および偏光方向と直交する方向に磁場を加えた。励起された分子からのけい光を光電子増倍管で検出し、フォトンカウンターで計数した。

さらに遷移の絶対波数を決定するために、周波数マーカーおよびヨウ素のドップラ フリースペクトルをナフタレンのスペクトルと同時に測定した。

【結果】測定したスペクトルの一部を図に示す。信号の半値全幅はナフタレンのとき と同じ 5 MHz であり、重水素化による線幅の変化は見られなかった。磁場を加える と、信号の線幅が回転線に応じて広がるのが観測された。現在、この広がりの規則性 などをもとにして回転線の帰属を行っている。



1) M. Okubo, M. Misono, J. G. Wang, M. Baba, and H. Kato, J. Chem. Phys. **116**, 9293 (2002)

アニソール誘導体における回転異性体の分光研究

(東工大 TLO¹・東工大院理工²) 酒田耕作^{1,2}、磯崎輔²、松下慶寿²、鈴木正²、市村禎二郎²

【序】アニソール(AN)分子の基底(S₀)状態および最低励起一重項(S₁)状態における、最安定構造は planar体であり、メトキシ(OCH₃)基がベンゼン平面内に配座を取る。メトキシ基の(sp²)-O 結合を 回転軸として、AN には内部回転ポテンシャルが生じる。これは主に、ベンゼン環のオルト位に 配位した原子との立体反発と、酸素原子の孤立電子対とベンゼン環のπ電子に対する共役の効果と の均衡によって成り立っている。AN には planar 体の他に perpendicular 体が回転異性体として存 在することが示唆されてきた。しかし、実験、計算の両面において相反する結果が示されてきた。 一方、オルト位に置換基を導入した AN 誘導体について、 non planar 型の回転異性体の存在を示 す結果が数例報告されている。本研究では、超音速ジェット冷却した o-メチルアニソール(o-MA)、 および o-クロロアニソール(o-CA)を対象に、分光測定を行い、その結果を量子化学計算により解 析した。準安定な AN 回転異性体の分子構造に関して得られた知見を報告する。

【実験】すべての分光測定は超音速ジェット条件下で行った。レーザー誘起蛍光(LIF)、分散蛍光 (DF)、および共鳴2光子イオン化(R2PI)スペクトルの観測にはNd³⁺:YAGレーザー励起の色素レー ザーの倍波を励起光として用いた。ホールバーニング(HB)スペクトルの観測にはNd³⁺:YAGレー ザー励起の色素レーザーの倍波をポンプ光に、XeClエキシマーレーザー励起の色素レーザーの倍 波をプローブ光として用いた。

【結果】*o*-MA、*o*-CA の回転異性体の分光結果には幾つかの共通点が示された。¹ LIF スペクトル に観測された異性体のバンドは平面構造(*trans* 体)のオリジンバンドの高波数側、約 200 cm⁻¹以下 に出現し、²回転異性体に起因する振電バンドのバンド強度は、ジェット条件に大きく影響を受 け、³回転異性体の振電バンドを励起して得る DF スペクトルは、平面構造のコンフォーマーに 帰属される振電バンドの DF スペク

トルと比較すると振動構造はわずか にシフトを示し、4回転異性体のオリ ジンバンドを励起した際でも、高波数 側でブロードな発光を示す、という点 である。

初めに *o*-MA の分光測定結果を示 す。図1は S₁ S₀ 遷移に対応する LIF スペクトルである。最も低波数 (36364 cm⁻¹)に観測されたバンドが平 面構造である *trans* 体のオリジンバン ドである。*o*-MA に関してはジェット 分光法による LIF、HB スペクトル測 定の報告例 [1] があり、図1中の拡



図 1 o-MA の LIF スペクトル

大した領域の(*)で示した3本のバンドは trans 体とは異なる励起種に起因すると提唱 されている。本研究では(*)の各バンドについ て DF スペクトル測定を行い、HF/631G(d,p) 法による振動解析結果に基きバンド帰属を試 みた。(*)の各バンドの振動構造は trans 体に 類似するが、計算結果との一致は trans 体に比 べて劣った。o-MA のメトキシ基の回転によ るポテンシャル曲線を図3に示した。回転ポ テンシャル曲線に示されるように、non planar 体に対応するポテンシャルミニマムは、準安 定構造が分布するには障壁が小さく、量子化 学計算の振動解析と分光測定の結果における 相違を生じていると考えられる。

次に、o-CAの LIF スペクトルを図2に示す。 最も低波数(35746 cm⁻¹)に観測されたバンド は最安定構造である trans 体の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の オリジンバンドである。0+73 cm⁻¹ 高波数側 のバンド(*)のみがジェット条件(チャンバー 内圧)に大きく影響を受け、バンド強度が変化 した。この傾向は *o*-MA の回転異性体と同様で あった。さらに、本研究では HB、および R2PI スペクトルの測定に基づき、(*)で示したバン ドは準安定な回転異性体によるバンドと帰属 を行った。回転異性体の構造を決定するために、 密度汎関数法により S₀ 状態における最安定構 造を求め、メトキシ基の回転によるポテンシャ ル曲線(図3)を計算した。また(*)の DF スペク トルに観測された振動モードの帰属は振動解 析結果を用いて検討中である。

図3のポテンシャル曲線には *o*-MA、*o*-CA の他に *o*-フルオロアニソール(*o*-FA)も示した。 オルト位の置換基により、ポテンシャルは大き く変化する。立体反発、置換基間の静電的相互 作用、酸素原子の孤立電子対とπ電子に対す



図 2 *o*-CA の LIF スペクトル



図3 メトキシ基の回転ポテンシャル曲線

る共役の効果が微妙な均衡を持つと考えられる。発表では、置換基による分子内相互作用に注目 して、実験・計算による解析を詳細に示す予定である。

[1] T. Ichimura, T. Suzuki, J. Photochem. Photobiol. C Reviews. 1, 79 (2000).

1-メチルおよび2-メチルアズレンのS1ホールバーニングスペクトル

(日大工)〇豊島 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(S₁)を励起しても蛍光を発しない珍しい分子である。これ はS₁からS₀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S₀−S₁間のエネルギー 差∠E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∠E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S₁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~2700 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S₁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S2からの蛍光をモニターしながら、別のレーザ

ー光 (pump 光) をその微小時 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 2.67×10¹² s⁻¹ と



計算された。これは、2-メチルアズ レンの 0.66×10¹² s⁻¹、アズレン の 1.05×10¹² 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。



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、S₁←S₀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 等はこれをコニ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)

金ナノ粒子の近接場分光とダイナミクス

(分子研) 井村考平,永原哲彦,岡本裕巳

【序】1990年代初期以降、近接場光学顕微分光法は急速にその応用分野を広げている。この 分光法は、開口型プローブを用いた手法と散乱型プローブを用いた手法の二つに大別できる。 後者では、ファーフィールドで試料に照射するため、局所領域のみを励起し、その後のダイ ナミクスを追跡する研究には適さない。この目的には前者の方法が適する。しかし前者では、 開口径の減少と共に急激にスループットが減少し、20-50 nm 程度の分解能が現実的な限界で ある。スループットや分解能の問題を解決するため、近年、金などの可視域にプラズモン共 鳴をもつ微粒子をプローブ先端に固定する方法が提案されている。このような微粒子を利用 すると表面増強ラマン散乱も測定でき、試料表面での分子の結合状態や構造など分光学的に 有用な情報を引き出すことができる。この様な新しい分光法を確立するためにも、近接場光 と微粒子の相互作用や電場増強効果がどうなるか研究することが重要になる。このような観

【実験】金微粒子は、市販の球形の物と、界面活性剤存在下で電気分解生成したロッド形状 の物を使用する。これらの微粒子をカバーグラス上にスピンコートし測定試料とする。

近接場分光システムは、光源、試料ステージ、検出部からなる。光源は、透過スペクトル 測定にはキセノンランプなどの連続光源を用いる。時間分解測定にはパルスレーザー(チタ ンサファイアレーザー)を用い、光ファイバープローブで生じる群速度分散をあらかじめ分 散補償して、高い時間分解能を確保する。試料ステージは、ステージの安定性と再現性を高 めるため、閉ループピエゾステージを用いる。検出部は、集光部と検出器からなり、高倍率

対物レンズでプローブ先端からの透過光を集光 し、それを検出部へ導入する。スペクトル測定に は、集光した光を分光器で分散させ CCD で検出 する。時間分解測定は、ポンプ - プローブ法で行 う。パルスレーザーからの出力パルス(750 nm) をビームスプリッターで二分し、片側を遅延ステ ージに通すことにより二つのパルス(ポンプ,プ ローブ光)間に遅延時間を設ける。スペクトル測 定と同様、プローブ先端からの光を集光後、フォ トダイオードで検出する。片側もしくは両方のビ ームをチョッピングし、位相検波することで、検 出感度を高める。



図 1. 測定試料水溶液の吸収スペクトル (緑線: 15-25 nm 球, 赤線: 100 nm 球, 黒線: ロッド)

【結果および考察】測定に用いた試料水溶液のファーフィールド吸収スペクトルを図1に示

す。短波長側(520 nm)の吸収は、球・ロッ ドともに観察され、表面プラズモン共鳴によ る。ロッドのみに観察される長波長の吸収は、 長軸方向の表面プラズモン共鳴に起因する。 この吸収波長から推測される長短軸比は約4 であり、電子顕微鏡観察の結果と一致する。 近接場光学顕微鏡により、球およびロッド微 粒子の表面形態を観察した結果を図2に示す。 プローブのコンボルーションにより横方向



図 2. 表面形態像

(a) 15-25 nm, 100 nm 球混合物 (10 µm-10µm) (b) ロッド (1.5 μm-1.5 μm)

に広がって観察されるため、ロッド試料では、長軸・短軸の区別がかろうじて認められる程 度である。図3にそれぞれの微粒子の近接場吸収スペクトルを示す。ファーフィールド同様、 長波長側での差異は、長軸方向プラズモン吸収の有無に起因すると考えられる。また、粒子 形状に関係なく観察される透過光強度の増大(670 nm 近傍)は、近接場光が微粒子にカップ ルした後に微粒子からファーフィールドに再輻射されるためにおこると考えられる。

干渉パターンが観察され るため、時間原点近傍を切 り捨ててプロットしてあ る。測定結果から二つの緩 和過程が存在することが 分かる。短時間領域に観測 される緩和は、電子 - フ ォノン散乱によるプラズ モンバンドのブリーチ回 復に帰属できる。また、長 時間領域に観測される緩 和は、フォノン - フォノン 散乱による緩和と考える ことができる。観測された 緩和時間は、それぞれ約3 ps と 70 ps である。この結 果は、ファーフィルドの結



図4. ロッド集合体のポンプ - プローブ測定の結果 (a) 短寿命成分, (b) 長寿命成分

果と一致する。しかしながら、上述のように微粒子は近接場光とカップルした後に再輻射す るため、再輻射の過程でプローブとも相互作用する。このため観測される緩和過程には、プ ローブの金コートの緩和過程が影響していると考えられる。

光触媒反応の磁場効果

(埼玉大理) ○若狭雅信・須田幸子

【序】ラジカル対を経由する化学反応は、一重項ラジカル対と三重項ラジカル対のスピン変換が 磁場の影響を受けるため、ラジカル対寿命、散逸ラジカル収量さらには生成物の収量や種類に磁 場による顕著な変化が現れる。この化学反応の磁場効果は、小さな磁気エネルギー(1Tで 0.01kJ/mol)で、化学反応を制御できる画期的手法である。一方、光触媒反応の研究は、その多 岐にわたるアプリケーションへの興味から、近年、基礎・応用の両面から盛んに研究が行われて いる。しかし磁場効果に関する研究は全く行われていない。そこで今回、光触媒反応において磁 場効果の研究を行い、オクチルピロリン酸が置換した酸化チタンコロイドによるアルコールの光 触媒分解反応において、初めて磁場効果を見出したので報告する。

【実験】オクチルピロリン酸が置換した酸化チタンコロイドは、titaniumu tetraisopropoxide (TTIP)とチタンカップリング試薬である isopopyl tris(dioctyl pyrophsphate) titanate を含水 エタノール中、塩酸酸性条件下で合成した。¹⁾



isopropyl tris(dioctyl pyrophosphate) titanate (KR38S)



合成した酸化チタンコロイドはメタノール、エタノール、tert-ブタノール、アセトンに均一に分 散し透明になった。また、粒径を DLS (dynamic light scattering) および TEM で測定した。光 反応は石英セル中に酸化チタンコロイド(約 15 mg)とt-BuOH 2.0 mL(約 20 mmol)を入れ、Deep-UV ランプ(500 W)を使用し、0 および 1.5T の磁場中で1時間光照射した。光強度はパワーメータ ーで随時モニターし、その変動は常に±1%以下であった。光反応終了後、生成物をガスクロお よびガスマスで定性・定量した。定量はデカンを内部標準として添加し、1サンプルについて1 0回測定を行い、その平均値を生成物の収量として用いた。

【結果と考察】光反応後に反応溶液の定性分析を行ったところ、主生成物としてアセトン、メタン等が検出された。生成機構については以下のように考えられる。

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2 (e^- + h^+)$$
 (2)

$$\begin{array}{c} \mathsf{C}\mathsf{H}_{3} \\ \mathsf{H}_{3}\mathsf{C}\text{-}\mathsf{C}\text{-}\mathsf{C}\mathsf{H}_{3} \\ \mathsf{O}\mathsf{H} \end{array} + \mathsf{h}^{+} \longrightarrow \begin{pmatrix} \mathsf{C}\mathsf{H}_{3} \\ \mathsf{H}_{3}\mathsf{C}\text{-}\mathsf{C}\text{-}\mathsf{C}\mathsf{H}_{3} \\ \mathsf{O}\mathsf{H} \end{pmatrix}^{+\bullet}$$
(3)

$$\begin{pmatrix} \mathsf{C}\mathsf{H}_{3} \\ \mathsf{H}_{3}\mathsf{C}\text{-}\mathsf{C}\text{-}\mathsf{C}\mathsf{H}_{3} \\ \mathsf{O}\mathsf{H} \end{pmatrix}^{+\bullet} \xrightarrow{} \mathsf{H}_{3}\mathsf{C}\text{-}\mathsf{C}^{+} + \bullet \mathsf{C}\mathsf{H}_{3} \qquad (4)$$

$$\begin{array}{cccc} & & & & & & & \\ H_3C-C+ & + & e^- & \longrightarrow & H_3C-C & \bullet \\ & & OH & & OH \end{array}$$
(5)

$$\begin{array}{cccc} & \mathsf{C}\mathsf{H}_3\\ \mathsf{H}_3\mathsf{C}\text{-}& \mathsf{C} \bullet & \mathsf{+} \bullet \mathsf{C}\mathsf{H}_3 & \longrightarrow & \mathsf{H}_3\mathsf{C}\text{-}& \mathsf{C}\text{-}& \mathsf{C}\mathsf{H}_3 & \mathsf{+} & \mathsf{C}\mathsf{H}_4 & (6)\\ & & & & \mathsf{O} \end{array}$$

次にアセトンの生成量に対する磁場効果を検討するため、0 および 1.5 T の磁場下で同様に光反 応を行った。0 T および 1.5 T でのアセトンの収量(Y(0 T)、Y(1.5 T))および相対収量 R(1.5 T) (= Y(1.5 T)/Y(0 T))を Table 1 に示す。明らかに磁場を加えることでアセトンの収量が増 加しているのがわかる。さらに、他の生成物の磁場依存性ならびに生成する電子および正孔のダ イナミクスに対する磁場効果を測定することで、今回初めて観測された光触媒反応の磁場効果の メカニズムを議論する。

Table 1. Yields of acetone (Y(B T)) and the relative yield (R(B T) = Y(B T) / Y(0 T)) observed for the photocatalitic decomposition reaction of tert-BuOH with ultra fine colloidal TiO₂ particles in the absence and presence of an external magnetic field of 1.5 T.

Run	Y(0 T) / mmol	Y(1.5 T) / mmol	R(1.5 T)
1	0.0416	0.0470	1.13
2	0.0386	0.0443	1.15
3	0.0396	0.0446	1.13
4	0.0452	0.0492	1.09

【文献】 1) T. Murakata, R. Yamamoto, Y. Yoshida, M. Hinohra, T. Ogita, S. Sato, J. Chem. Eng., 31, 21 (1998).

9-シラフルオレン類の励起状態ダイナミクスと光化学初期過程

(群馬大・工¹⁾、東海大・開発工²⁾) 〇古川恭也¹⁾、松山陽一¹⁾、大場真²⁾、 西山幸三郎²⁾、堀内宏明¹⁾、平塚浩士¹⁾

【序論】

ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香環にケイ素が置換した化合物は炭 素化合物に比べ反応性が高く、不安定である。これはケイ素原子の電気陰性度が炭素 の 3/4 と小さく、C-Si 結合が分極することにより Si 原子への求核攻撃が起こりやすく なるためと考えられる。したがって、ケイ素化合物の励起状態ダイナミクスも炭素化 合物とは異なることが予想され、興味深い。これまで、我々は 9,10-ジヒドロ-9-シラ アントラセン類や、9,10-ジヒドロ-9-シラフェナントレン類の光物理過程や光化学反応 の研究を行い、シリレンの生成に加えて、励起三重項状態を経由して芳香族化が起こ り 9-シラアントラセン誘導体が生成することを明らかにした。^{1,2)}本研究では、9-メ チル-9-シラフルオレンの励起状態ダイナミクスと光化学反応を研究した

【実験】

試料として 9-methyl-9-silafluorene(SiFL)を、また対照試料 として fluorene(FL)を用いた。溶媒にはシクロヘキサン、メ チルシクロヘキサンおよび 2-クロロブタンを用いた。



励起光源として Nd³⁺:YAG laser (266 nm; 第4高調波 (SiFL) Spectra Physics GCR-130, 20 ns, 2 mJ, 10 Hz), と Nd³⁺:YAG laser (355 nm; 第3高調 波 Quantel YG571C-10, 20 ns, 2 mJ, 10Hz)を用いた。吸収スペクトル測定には、 HITACHI U-3300 分光光度計を、発光、励起スペクトル、りん光寿命測定には、HITACHI

F-4500 蛍光分光光度計を用いた。蛍光寿命 測定には、FL900 分光計(Edinburgh Analytical Instruments)を用いた。過渡吸収 スペクトル測定には、UNISOKU TSP601H nanosecond laser photolysis system を用いた。 熱レンズ測定のプローブ光として He-Ne laser (NEC GLS5360)の633 nm 光を用いた。

【結果・考察】

室温、シクロヘキサン中における吸収、 蛍光、励起スペクトルを図1に示す。SiFL の吸収帯は FL のそれより長波長シフトし ているが、よく対応しており、これらの化 合物の電子状態は類似しているものと考 えられる。また、SiFL の蛍光スペクトルは、





鋭い FL の蛍光帯と比べてブロードになっており、励起状態と基底状態で平衡配置が 異なっていると考えられる。77 K の発光スペクトルでは、りん光が観測された以外は 室温のスペクトルと大きな差異は見られなかった。

次に、発光の量子収率と寿命を測定し、さらに熱レンズ法により決定した項間交差 の量子収率の値を用いて、光物理パラメータを決定した。その結果を下の表に示す。

	試料	Ф.	$\Phi_{ m SC}$	τ_f/ns	$ au_f^0/\mathrm{ns}$	$k_{nr}/10^{6} {\rm s}^{-1}$	$k_{\rm f}^{\rm o}/10^6{ m s}^{-1}$
蛍 ※ 字	FL	0.80 ³⁾	0.16	6.8 ± 0.1	8.8	33	110
二里温	SiFL	0.25 ± 0.05	0.56	8.1 ± 0.1	32	92	31
蛍 光 低	FL	0.80 ³⁾		6.1 ± 0.1	7.5	37	130
二位温	SiFL	0.25 ± 0.01		9.0 ± 0.1	36	83	28
	試料	$\Phi_{\!\!p}$		τ_p / s	$ au {}_p^0 / s$	$k_{nr} / {\rm s}^{-1}$	$k_p^{ m o}/{ m s}^{-1}$
り 2 1年	FL	0.07 ³⁾		5.6 ± 0.1	12.8	0.10	0.078
光温	SiFL	0.09		4.2 ± 0.2	26.1	0.20	0.038

表 FL、SiFL の光物理パラメータ

蛍光の光物理パラメータは室温と低温でほとんど差がなく、SiFLの蛍光量子収率 (0.25)はFL(0.80)に比べ、かなり小さい。またFLの放射速度定数が大きい(110x10⁶ s⁻¹) のに対し、SiFLは無放射速度定数が大きい(92x10⁶ s⁻¹)。これは項間交差の量子収率が FLで0.16と小さいのに対し、SiFLでは0.56と大きくなっていることと対応している。

次に、光分解により励起一重項状態か らシリレンが生成する可能性を検討す るために過渡吸収スペクトルを測定し た。図2に示すようにFL、SiFL共に、 360 nm付近にピークを持つ吸収が観測 された。この吸収は酸素によって消光さ れ、その寿命からT-T吸収と帰属され た。また、これまでの研究からシリレン の吸収は450-500 nm付近にあるとされ ているが、ここでは観測されなかった。 このため、励起一重項状態からの反応は 小さく、主に項間交差によって励起三重 項状態が生成するものと考えられる。

光化学反応初期過程ついて 77 K で検 討したところ、2-クロロブタン中では カチオンラジカルの生成が確認された。 この結果については当日述べる。

【参考文献】

1)H.Hiratsuka et al., J. Organomet. Chem. 611. 71-77(2000).

2)K.Nishiyama et al., J. Organomet. Chem. 604. 20-26(2000).



図2 室温、シクロヘキサン中におけるFLとSiFL の アルゴン雰囲気下における過渡吸収スペクトル

4Pa079 シアノフェニルジシランの分子内電荷移動反応における

振動回転準位依存性およびエネルギー依存性

(東北大院理) 杉山益之、石川春樹、瀬高渉、吉良満夫、三上直彦

[序] (*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS) は溶液中で分子内電荷移 動反応 (ICT) 反応を起こし局所励起 (LE) 状態及び電荷移動 (CT) 状態から二 重蛍光を示すことが知られている。この ICT 反応の機構を理解する基礎とし て溶媒の摂動がない気相孤立系における CT 状態の性質を明らかにすること は非常に重要である。我々は超音速ジェット分光法を用いた CPDS の ICT 反

NC - CPDS

応の研究を行い、CT 状態の性質やジシラニル基のねじれ振動 τ が促進モードになっていることを明らかにしてきた [1]。本研究では CPDS の ICT 反応機構をより詳細に検討するためにねじれ以外の振動も励起した準位についての測定を行い、ICT 反応速度の振動準位及びエネルギー依存性について考察した。

図 1(a) に CPDS の蛍光励起スペクトルを示す。 S_1 - S_0 ($\pi\pi^*$) 遷移の 0_0^0 バンドは 35519 cm⁻¹ に観 [結果] 測された。 0_{1}^{0} バンドから 25 cm⁻¹ の間隔で現れるプログレッションはねじれ振動 τ に帰属される。 0_{1}^{0} バンド から 100-200 cm⁻¹ 高波数側には多数のバンドが観測される。これらのバンドの完全な帰属には至っていない がいくつかの 100 cm⁻¹ 程度の振動モードにねじれ振動のプログレッションとして現れたものと考えられる。 0_0^{0+} 507 cm⁻¹ のバンドはベンゼン環の骨格振動 $6b_0^1$ バンドに帰属される。これらのバンドごとに分散蛍光を 測定し ICT 反応速度について検討した。図2に例として td バンドを励起して得られた分散蛍光スペクトル を示す。励起光付近の構造のある LE 蛍光と Stokes シフトし構造のない CT 蛍光が現れていることがわかる。 図 1(b) に各振動バンドにおける CT 蛍光の相対強度比 $I_{CT}/(I_{LE}+I_{CT})$ を示す。CT 蛍光の相対強度比は ICT 反応の速度を反映しており、CT 蛍光の相対強度比が大きいほど ICT 反応の速度が速いことを示している。00 バンド付近ではこれまでに報告しているように ICT 反応の速度はねじれ振動に大きく依存している。ICT 反 応の速度は t₀ バンドの高波数側から大きくなっており、この付近で ICT 反応の挙動が変化していることを示 唆する。しかしながら図中に示した $a_0^1(0_0^0+116 \text{ cm}^{-1})$ 、 $b_0^1(0_0^0+152 \text{ cm}^{-1})$ バンドではねじれ振動の励起によ る ICT 反応の促進が観測された。さらにエネルギーが増加した 6b₀ バンド付近ではねじれ振動の励起による ICT 反応の促進は見られず ICT 反応の挙動がさらに変化したことを示唆している。このように CPDS の ICT 反応は振動エネルギーに依存し、以下の三つのグループに分けられる事がわかった。

グループ A: 促進モードであるジシラニル基のねじれ振動 τ のみが励起されていおり、ねじれ振動 τ へ





wavenumber/cm¹ 図 1: (a)CPDS の営業励起フペクトル。(b)な⁴ で ルールーになるよう

図 1: (a)CPDS の蛍光励起スペクトル、(b) t_0^4 で $I_{LE} = I_{CT}$ になるように規格化した CT 蛍光の相対強度

の依存性が顕著なグループ

グループ B: 全ての振動準位で CT 蛍光の相対強度が大きいが、ねじれ振動の励起によりさらに CT 蛍光 の相対強度が増大するグループ

グループ C: 全ての振動準位で CT 蛍光の相対強度が大きく、ねじれ振動への依存性が観測されないグ ループ

[考察] 以下に各グループごとに ICT 反応の挙動を考察する。

グループ $A(0_0^0$ バンド付近) ICT 反応は分子の内部転換として扱うことが出来る。そのとき ICT 反応の速度は非対角行列要素 $\langle \Phi_{LE} | \hat{H} | \Phi_{CT} \rangle$ の大きさに依存する。

$$\langle \Phi_{LE} | \hat{H} | \Phi_{CT} \rangle \approx \sum_{k} \langle \chi_{LE} | \left\{ \langle \phi_{LE} | \frac{\partial}{\partial Q_{k}} | \phi_{CT} \rangle \right\} \frac{\partial}{\partial Q_{k}} | \chi_{CT} \rangle \tag{1}$$

ここで ϕ は電子波動関数、 χ は核波動関数、Q,q は核および電子の座標である。 〈 $\phi_{LE}|\frac{\partial}{\partial Q_k}|\phi_{CT}$ 〉項が大きい値を持つ振動は促進モードと呼ばれる。すでに報告しているように CPDS の ICT 反応ではねじれ振動 τ が促進モードにあたる。

グループ B このグループではグループ A よりも ICT 反応速度が大きい上に、ねじれ振動の効果もあるこ とを考えると ICT 反応の受容モードが励起されていると考えられる。先の研究から受容モードはジシラニル 部分の振動であり例えば SiSi 伸縮振動や SiMe₃ 部位の偏角振動などが挙げられている。S₀ 状態の振動計算か らこれらの振動の振動数は 100 cm⁻¹ 程度と予想されこの解釈を支持する。グループ B のバンドはシアノ基の ないフェニルジシランの蛍光励起スペクトルにはほとんど現れない。フェニルジシランでは CT 蛍光が観測さ れないことを考えると CT 状態からの摂動により CPDS ではグループ B の振動が現れたと考えられる。

グループ C(6b₀¹ バンド付近) グループ C ではねじれ振動の励起による ICT 反応の促進が見られない。これは比較的摂動エネルギーが高く、LE 状態の上での分子内振動エネルギー再分配 (IVR) が速やかに起こっているためであると考えられる。

[まとめ] CPDS の ICT 反応の挙動は LE 状態内における振動エネルギーによって 3 つに分けることが出来る。

グループA 促進モードであるねじれ振動依存性が大きいグループ。

グループB ねじれ振動への依存性に加えてそれ以外の振動についても振動依存性があるグループ。

グループC まず LE 状態の上で IVR が起こった後、ICT 反応により CT 状態に遷移するグループ。

当日は 00 バンドの回転輪郭で観測される ICT 反応の回転準位依存性についても議論する。

[1] H. Ishikawa, et al, J. Am. Chem. Soc. 124, 6220 (2002).

ナフタレン分子の ¹A_{B1u}←¹X_{Ag} 遷移の超高分解能分光と その Zeeman 分裂の振動バンド依存性

(神戸大分子フォト・京大院理*)

○ 古井栄治, 土肥敦之, 馬場正昭*, 加藤肇

【序】 近年の技術の発達によって、単一波長で連続発振可能なレーザーが開発され ている。これにより、以前では観測が困難であった、超高分解能での分子の励起状態 におけるダイナミクスを観測する事が可能になった。レーザーの線幅が充分に狭けれ ば、スペクトルの回転遷移についてまで分離されたスペクトルが得られ、励起分子に おける各種の状態間相互作用について詳細な知見を得る事が出来る。我々は、アルカ リ金属やベンゼン等の基本的な分子について既に研究を行なってきている。その中で もナフタレンにおいて、磁気モーメント大きさが振電バンドにより異なるとの報告か ら、これの検証を本研究の目的とした。実験は、レーザーと分子線によるサブドップ ラー分光法を用いて行なった。対象にしたバンドは、 $A^{1}B_{1u} \leftarrow X^{1}A_{g}$ 遷移における $32^{1}_{0}(b_{2u})$ 及び $9^{1}_{0}(a_{g})$ 振電バンド(それぞれ 32918 cm⁻¹ 32520 cm⁻¹)であり、当該バン ドに対して磁場下での観測を行い、Zeeman 分裂の分裂幅から磁気モーメントの振動 準位依存性について検証を試みた。

【実験】 実験系は主に励起光・分子線・絶対波長決定システムの3部分に大別され る。励起光は、固体レーザー(SpectraPhysics 社 MilleninaXs)励起の波長可変・単一 モード色素レーザー(Coherent 社 699-29)の出力光を周波数逓倍器(SpectraPhysic 社 Wavetrain)に入射し、第2次高調波発生により得た。分子線は、加熱して気化させた ナフタレンを直径 100 µm のノズルから射出し、スキマー・スリットにより並進方向 を揃える事で生成した。キャリアガスには Ar を用いた。分子線とレーザー光を直交 させ、線幅約 16 MHz のスペクトルを得た。尚レーザー光は後述する磁場に対して垂 直偏光で入射した。絶対波長の決定は、色素レーザーからの基本波を分岐させてヨウ 素セルに入射し、これのドップラー限界、及びドップラーフリースペクトルを目的の 実験と同時に測定し、ヨウ素ドップラーフリーアトラス¹⁰にて校正する事により行な った。又、同一の実験を電磁石により 1.12 T の磁場下で行い、各バンドにおける Zeeman 分裂を観測し、その分裂幅を算出して振動準位依存性を検証した。



図 1.3210(b2g)バンドの蛍光励起スペクトル



図 2.9¹0(ag) バンドの蛍光励起スペクトル

 $⊠ 1 ▷ 32_{1_0}(b_{2g}), ⊠ 2 ▷ 9_{1_0}$ (ag) バンドのスペクトルの 一部を示す。Zeeman 分裂の 分裂幅は、基底状態 J"=19, *Ka*"=0からの遷移において、 32¹0(b_{2u}) バンドでは約 110MHz、9¹₀(ag)バンドでは 48MHz と見積もられた (J は分子の回転量子数を、Ka はその主軸方向の成分を表 す。)。以前に解析した 331₀(b_{2g})バンド(32454cm⁻¹) における分裂幅は約50MHz であり、これを考え合わせる と、Zeeman 分裂の分裂幅は 振動準位のエネルギー準位に 依存性を示している事が予想 された。

また Zeeman 分裂の分裂幅 は、*K*"を一定としたとき *J*"の増加に伴って広がり、*J*" を一定としたとき*K*"の増加 に伴い減少した。これより、 磁気モーメントは分子平面に 対し垂直方向を向いている と考えられる²⁾。

2) M. Okubo, M.Misono, J. Wang, M.Baba, H.Kato, J. Chem. Phys. <u>116</u> 9293 (2002)

H.Kato, *et al.*, "Doppler-Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule 15000-19000cm⁻¹" JSPS (2000)

アロエサポナリンの励起状態プロトン移動における節面モデル

(愛媛大理・愛媛大支援セ・産総研)〇長岡伸一・藤井亜紀子・倉光誠・ 日野めぐみ・桝本茜・宇野英満・長嶋雲兵

【序】ユリ科の多肉植物であるアロエは健康食品として利用されてきたのみならず、クレオ パトラがアロエの樹液を肌に塗ることで日焼けを防止して美しい肌を保ち続けたと伝えられ ているように紫外線防御剤としても優れている。こうした機能を解明するために、アロエに 含まれるアロエサポナリン類(図1)の励起状態プロトン移動(ESIPT)を研究し、我々が提 案している光化学反応における節面モデルをサポートする結果を得た。



Aloesaponarin I



【節面モデル】アロエサポナリン類の分子構造の 一部には分子内水素結合したサリチルアルデヒ ドの部位が含まれているので、サリチルアルデヒ ドを用いて節面モデルについて説明する。図2は ベンゼンとサリチルアルデヒドの基底状態(S。 状態)、第一励起状態(S1(¹)状態)、第二励起 状態(S₉^(π)状態)の波動関数の性格を示した 図である。S。状態では、箱の中の粒子と同様に、 波動関数に節はない。励起状態はいずれも $^{1}(\pi,$ π*)状態であるが、二次元の箱の中の粒子と同様 に、S₁^(*π*) 状態とS₂^(*π*) 状態では波動関数の節 は1個ずつあり、それらは直交している。普通、 ベンゼンのS₁⁽ⁿ 状態は¹L_b、S₂⁽ⁿ 状態は ¹L_aと呼ばれており、図に示すような波動関数 の節を持っている。ベンゼンの¹L_a状態では、 波動関数の節のために2個の π電子がC1原子 とC。原子上に局在している。ベンゼンのオルソ の位置の水素原子をCHO基とOH基に置き換 えるとサリチルアルデヒドとなる。¹L_a状態で





図2 ベンゼン(左)とサリチルアルデヒ ド(右)の S_0 、 S_1 ^(π)、 S_2 ^(π)状態にお ける波動関数の性格と節(点線)

プロトン移動が起こると、 $C_1 = C_0 \ge C_2 = O_2$ 結合が形成されるため、局在していた2個の 電子が大きく非局在化する。そのため、プロトン移動したサリチルアルデヒドの¹L₂状態は ベンゼンよりも大きくエネルギー的に安定となり、サリチルアルデヒドでは¹L_a状態が S_1 ^(π) 状態、¹L_bが S_2 ^(π) 状態となる。 S_1 ^(π) 状態では、波動関数の節がプロトン移動し た構造を安定化するのである。¹L₁状態では、 $C_1 = C_2$ 結合があるため $C_1 = C_2$ と $C_2 = O_2$ 結合が形成できないので、分子内プロトン移動は起こらず、ベンゼンからサリチルアルデヒ ドになっても¹L₁状態のエネルギーは本質的には変化しない。以上に述べた波動関数の節の でき方による状態の安定化という考えは、サリチルアルデヒドのみならず多くの分子のプロ トン移動や一般の光化学反応に対しても適用できる。

【アロエサポナリンの ESIPT】アロエサポナリン I と化合物 II の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図3に示す。分子内水素結合を1個しか持たない合成化合物 II では大きなストークスシフトが見られるため、S₁⁽ⁿ⁾ 状態で波動関数の節が図に示したように生じ、ESIPT を誘起していることがわかる。III でも同様な結果が得られた。一方、天然に存在して分子内水素結合を2個含むアロエサポナリン I では、そのようなストークスシフトは見られず、発光は無視できるほど弱い。これは、S₁⁽ⁿ⁾ 状態で波動関数の節が図に示したように分子の端から端まで貫くように生じ、2個の ESIPT を誘起するため、励起状態が大きく安定化して通常の ESIPT 蛍光の波長領域に蛍光が観測されなくなるためと考えられる。実際、CIS/6-31+G**//IF/6-31+G**で計算したアロエサポナリン I のS₁⁽ⁿ⁾ 状態の波動関数の性質 は、こうした推論をサポートしている。このように、アロエサポナリン I の実験結果 は、節面モデルを用いると、うまく説明することができる。アロエサポナリン I は波動関数 の節の性質を用いて、有害な紫外線を低エネルギーに転換して、生体を防御していると考えられる。

図3 アロエサポナリンIと化合物 II の吸収・蛍光スペクトルと波動関数の節(点線)



過渡吸収分光法による酸化チタンナノ微粒子膜中の

電子と正孔の吸収スペクトル

(産総研¹, NEDO²)○吉原 利忠¹・加藤 隆二¹・古部 昭広¹・原 浩二郎¹・ 玉城 喜章²・村井 美紀¹・村田 重夫¹・荒川 裕則¹・立矢 正典¹

【序論】酸化チタンは、光触媒や色素増感太陽電池の半導体電極として用いられてい る。酸化チタンにバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、電子と正 孔が生成し、表面上で酸化還元反応を起こす。これらの反応を追跡するためには、過 渡吸収法により、半導体内に生成した電子と正孔の挙動を調べることが、有効な方法 の1つである。しかしながら、多くの研究報告があるにもかかわらず、電子と正孔の 吸収スペクトルの帰属については明確に分かっていない。これは、観測されるスペク トルがブロードであること、電子と正孔が重なりあっていることが挙げられる。さら に、測定試料の多くがコロイドであるため、安定に測定できる実験条件や環境が限ら れていること、また、測定可能な波長領域も限られていることが帰属を困難にしてい る。ここでは、測定試料として酸化チタンナノ微粒子膜を用いた。この膜は、ナノコ ロイドを焼結した多孔質膜であるので、様々な溶液中で測定可能であり、電子と正孔 の界面反応を追跡することができる。電子と正孔の吸収スペクトルを分割して測定す るために、正孔補足剤としてメタノール、電子補足剤としてヨウ素酸を用いて、可視 から近赤外領域で過渡吸収スペクトルの測定をおこなった。

【実験】透明な酸化チタンナノ微粒子膜は,酸化チタン微粒子を含むペーストをガラ ス基板上にスクリーン印刷した後,焼成(500℃,2時間)して作製した。過渡吸収 測定は,高感度可視–近赤外過渡吸収分光計を用いて測定した[1]。励起光源にはパ ルス幅 10 ns の Nd³⁺YAG レーザーの第3高調波(355 nm)を用いた。プローブ光源は, 可視領域ではキセノンランプ,近赤外領域ではハロゲンランプを用いた。試料を通過 したプローブ光は分光した後,Si-PIN フォトダイオード(可視領域),または MCT 近 赤外光検出器によって光電流を得た。励起による微小変化を測定するため,光電流は AC カップリングのプリアンプ(1kHz カットオフ)によって,AC 成分のみを増幅 した後,さらに増幅してオシロスコープで計測した。この装置の測定可能波長範囲は 400 – 3000 nm,時間分解能は 50 ns,減衰の形を測定できる最低吸光度変化は 10⁻⁵程 度である。

【結果・考察】図1(a)に355 nm レーザー励起後に観測された酸化チタンナノ微粒子 膜の可視–近赤外過渡吸収スペクトルを示す。可視波長領域では560 nm 付近にピー クを示すブロードな吸収スペクトルが観測された。また,近赤外波長領域では,長波 長側に向かって単調に増加する形のスペクトルが観測された。600 nm で吸光度の時間

変化を測定したところ、レーザー光強度に強く依存し、強度の増加に伴って減衰速度 が速くなった。これは酸化チタン中に生成した電子と正孔の生成量が増加し、2次の 再結合速度が増加したためと考えている。近赤外波長領域を測定した場合も、同様な 挙動が観測された。

酸化チタンナノ微粒子膜中に生成した電子と正孔のうち,電子の吸収スペクトルだけを観測するために,正孔補足剤であるメタノール中で過渡吸収スペクトルの測定をおこなった。図1(b)に観測されたスペクトルを示す。可視波長領域に特定のピークは観測されず,スペクトルは長波長側に向けて単調に増加する傾向を示している。近赤外波長領域では正孔補足剤がないときと同様に長波長側に向けて単調増加していくスペクトルが観測された。このスペクトルは,酸化チタンを電極に用いた電気化学セルにおいて,負のバイアスを印加して得られた電子の吸収スペクトルとも一致している。これらのことから,酸化チタン中の電子は,可視領域から近赤外領域に向けて単調に増加していくスペクトルを与えることがわかった。これは光遷移の終状態が連続状態である場合に見られる傾向であり,半導体中の電子が伝導帯の高い準位へ遷移するスペクトルと帰属できる。これらの結果から,図1(a)で観測された560 nm 付近にピークを示す吸収バンドは,光励起によって生成した正孔の吸収バンドと考えることができる。それを明らかにするために,電子補足剤であるヨウ素酸を用いて過渡吸収スペクトルを測定した。その結果については当日議論する。



図1 酸化チタンナノ微粒子膜の過渡吸収スペクトル

【参考文献】

[1] R. Katoh et al., J. Chem. Phys. B, 2002, 106, 12957-12964.

過渡吸収顕微鏡の開発:高感度化の試み

加藤隆二¹、古部昭広¹、吉原利忠¹、玉城喜章^{1,2}、〇村井美紀¹、 村田重夫¹、立矢正典¹(¹産総研、²NEDO)

[序]

不均一系での光化学反応についての研究のためには、空間分解能を有する分光法が重要であり、 例えば蛍光顕微鏡などが広く用いられている。不均一系での電子移動反応を追跡する場合、反応 が効率よく起こると蛍光はほぼ完全に消光されるため、電子移動反応の様子を空間的に観測する ことはできない。そのため、生成物(カチオン、アニオン、電子等)を吸収分光で測定すること が必要になる。また、微小領域の励起ダイナミクスや、小さな結晶での測定の場合などにも顕微 過渡吸収分光は有力な研究手段となる。そこで、昨年より、過渡吸収による画像を計測する、過 渡吸収顕微鏡を試作している。しかしながら、測定感度があまり高くなかったため測定対象が限 られていた。そこで今回、高感度化を目指して、光学系をすべて作りかえ、さらに干渉光学系の 導入などの工夫を行った。

図1に今回新たに作製した過渡吸収顕微鏡の構成図を示す。プローブ光源にはパルス幅約 2µs 秒の強力 Xe フラッシュランプを用いた。図中の点線で囲んだ部分は市販の倒立型顕微鏡を改造 して用いている。励起光源としては YAG レーザー(パルス幅 10 ns)を用いた。試料をのせるス テージにかぶさるように台座を作り、フラッシュランプや光学系をのせてある。試料上で空間的 に均一な光強度を得るため、ケーラー照明光学系を用いて集光した。試料を通ってきた光を対物 レンズ(x4,x10,x20,x40)で集め、結像レンズで分光器入口に結像した。分光器入口はスペクトル



測定用のスリットとイメー ジ結像用のアパーチャーと を選択できる構造になって おり、スペクトル測定とイ メージれつうことができる。 イメージを同じ光学系を 用いて行うことができる。 イメージを測定する場合に は、グレーティングを0次 CCD カメラ上に結像する ことができる。このCCDカ メラには MCP による電気 ゲートがついており、5 ns の時間分解能でイメージを

図1 吸収顕微鏡原理図

測定することができる。また分光器の前に適当なフィルターを置くことで、分光した画像を得る こともできる。スペクトル測定を行う場合にはスリットを通して分光する。この場合、イメージ 測定で見ている像の中心付近の過渡吸収スペクトルを空間選択的に見ていることになる。新しく 作成した過渡吸収顕微鏡は、10nsのゲートでの過渡吸収画像の測定に十分な明るさが得られた。 そのため以前の装置では測定が難しかった寿命の短い S-S 吸収に起因する過渡吸収画像の測定が 可能になった。



図 2 βペリレン結晶の 過渡吸収画像

ペリレン結晶は励起状態でエキシマーを形成する 二量体構造を有する αタイプの結晶構造の他に、単 量体構造を有する β構造が知られている。励起子ダ イナミクスを研究する上で重要な系であるが、大き な結晶を得ることが難しく、過渡吸収分光での研究 はほとんど行われていない。

図2に βペリレン結晶の過渡吸収顕微鏡像を示す。 結晶の幅は大体 1.5mm である。過渡吸収の信号が得 られている部分が明るくなっており、結晶がない背 景部分は暗くなっていることが特徴である。この画 像は励起後 100-200ns の過渡吸収を画像化したもの で、後述のように T-T 吸収を観測していると考える ことができる。

図3に βペリレン結晶の中心部分の過渡吸収スペクトルを示す。二量体構造を持つ α型とは全 く異なったスペクトルを示している。特に、強い T-T 吸収が観測されること、また S-S 吸収のピ ークが 670nm 付近にあり、溶液中のモノマー分子の励起状態のスペクトルに似ていることが特徴 である。つまり、βペリレンの励起状態はひとつの分子に局在しているといえる。



図3 βペリレン結晶の過渡吸収スペクトル

この他、半導体ナノ微粒子膜 に吸着した色素からの電子注入過 程について検討している。電子注 入で生成する色素の酸化体の吸光 度を過渡吸収顕微鏡で測定し、電 子注入効率の空間不均一性の評価 を行っている。

また、多種多様な系に応用する ためにはさらなる高感度化が必要 であり、そのために干渉光学系な どを組み込んだ顕微鏡を作成し、 検討している。詳細については当 日報告する。