

## 4C02 ジフェニルポリエン（二重結合数 $n = 3 \sim 7$ ）で観測された出現機構の異なる二種類の $S_2$ ( $1^1B_u$ ) 蛍光

広島大・総合科学 伊藤 隆夫

**要約** 二重結合数  $n$  が 3 から 7 のジフェニルポリエンの発光スペクトルと励起スペクトルを種々の分極率の溶媒中で測定した。その結果、 $n = 3, 4$  のジフェニルポリエンでは  $S_2$  ( $1^1B_u$ ) 蛍光は  $S(2^1A_g)$  状態の熱的励起により出現し、 $n = 6, 7$  のジフェニルポリエンでは  $S_2$  蛍光は直接的蛍光であることが分かった。 $n = 5$  のジフェニルポリエンでは用いる溶媒により、熱的励起による  $S_2$  蛍光と直接的  $S_2$  蛍光の二種の  $S_2$  蛍光が一種類の分子で観測できることが分かった。

**実験**  $n = 3, 4$  のジフェニルポリエンは市販品を再結晶し、 $n = 5, 6, 7$  のジフェニルポリエンは合成後、再結晶した。測定は光子計数積算光電子増倍管冷却型の Spex—Jobin Yvon Fluorog-3 Model 21SS により行った。溶媒からのラマン光は発光から差引いた。測定した試料の励起スペクトルは全て吸収スペクトルに一致している。

**結果と考察** 図 1 に  $n = 3 \sim 7$  のジフェニルポリエンの室温での四塩化炭素中の発光スペクトルを示した。これら全ての分子で  $S_2$  ( $1^1B_u$ ) と  $S(2^1A_g)$  蛍光が見られ、その相対強度比  $I(S_2) / I(S_1)$  は四塩化炭素中では  $n = 4$  の分子で最も低いことが分かる。 $n = 3$  と 4 のジフェニルポリエンでは、 $S_2$  蛍光は  $S_1$  状態の熱的励起により

出現することを既に報告している。<sup>1)</sup>

一方、後で詳細を述べるように、 $n = 6$  と 7 のジフェニルポリエンでは、 $S_2$  蛍光は  $S_1$  状態の熱的励起によるのではなく、 $S_2$  状態から直接的に出現する。<sup>2-3)</sup> これは  $S_1$  と  $S_2$  のエネルギー間隔  $E$  が大きいいため、 $S_2$  から  $S_1$  への内部転換が効率的に起こらなくなるからである。

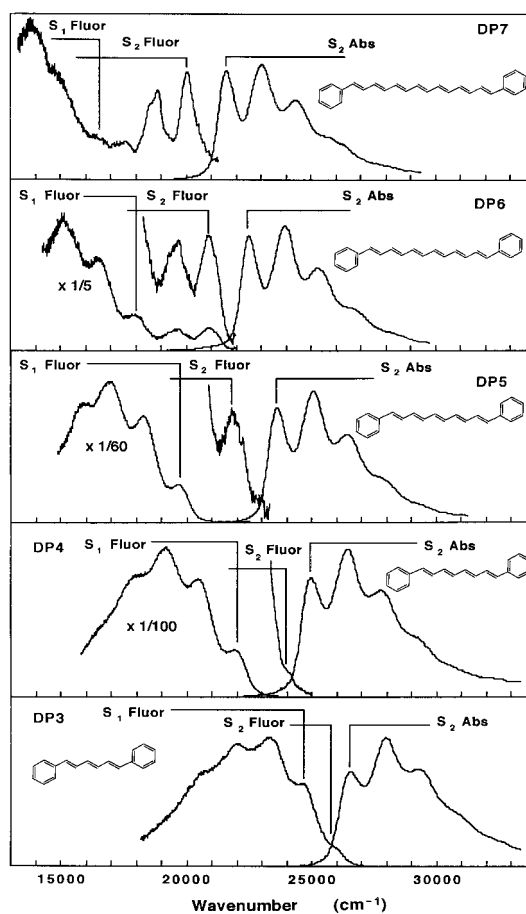


図 1  $n = 3 \sim 7$  のジフェニルポリエンの室温四塩化炭素中の発光スペクトル

$S_2$  蛍光が直接的に出現する場合、 $S_1$  と  $S_2$  蛍光の量子収率の比は式 1 のようになる。

$$\frac{(S_1)}{(S_2)} = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{k_{21} \times (k_2 + k_{2n})}{(k_1 + k_{1n})} \quad (1)$$

ここで  $k_1$  と  $k_2$  はそれぞれ  $S_1$  と  $S_2$  の輻射速度定数、 $k_{1n}$  と  $k_{2n}$  はそれぞれ  $S_1$  と  $S_2$  から  $S_0$  への輻射速度定数、 $k_{21}$  は  $S_2$  から  $S_1$  への内部転換収率で、 $k_{21} = k_{21} / (k_2 + k_{21} + k_{2n})$  ( $k_{21}$  は  $S_2$  から  $S_1$  への内部転換速度定数) で表される。ここで  $k_{21}$  は  $n$  に依らずほぼ一定であることが報告されており、<sup>4)</sup>  $S_1$  と  $S_2$  の蛍光量子収率は極めて低く  $10^{-4}$  の桁であることから  $k_2 \ll k_{2n} + k_{21}$  と  $k_1 \ll k_{1n}$  の関係が成り立つ。従って、近似的に式 2 が導かれる。

$$\frac{(S_1)}{(S_2)} = \text{定数} \times \frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

ここで  $k_1 = k_2 \times K^2 / E^2$  であるから、結局、式 3 が近似的に成り立つ。<sup>3)</sup>

$$\frac{(S_1)}{(S_2)} = \text{定数} / E^2 \quad (3)$$

他方、 $S_2$  蛍光が  $S_1$  の熱的励起により出現する場合、 $S_1$  と  $S_2$  蛍光の量子収率の比は式 4 のようになる。

$$\frac{(S_1)}{(S_2)} = \text{定数} \times \exp(-E / kT) \quad (4)$$

ここで  $T$  は絶対温度、 $k$  はボルツマン定数である。

$(S_1) / (S_2)$  と等価な  $S_2$  と  $S_1$  蛍光の強度比  $I(S_2) / I(S_1)$  を、溶媒の分極率を変えることにより  $E$  を少しずつ変えてプロットしたものを図 2 に示した。この図から強度比は式 3 と 4 の関係により良く表されていることが分かる。すなわち、 $n = 3$  と 4 の分子では  $E$  減少と共に指数関

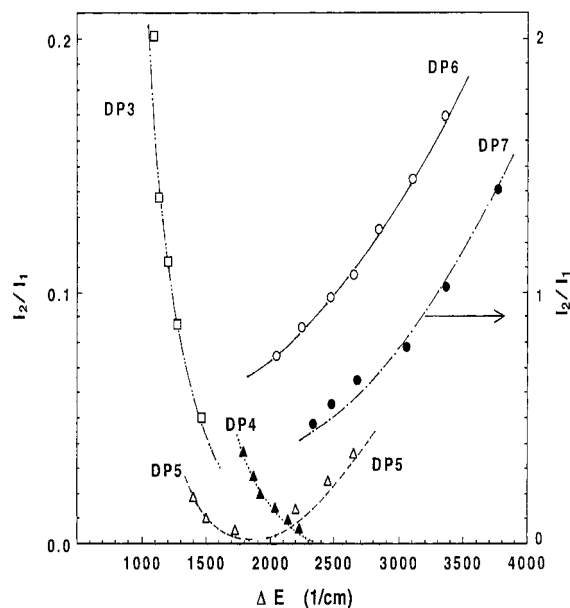


図 2  $E$  に対する  $I(S_2) / I(S_1)$  のプロット

数的に強度比が増大し、一方、 $n = 6$  と 7 の分子では  $E$  減少と共に強度比が二次関数的に減少する。 $n = 5$  の分子では二種類の挙動が観測された。すなわち  $E$  が比較的小さい場合には  $E$  減少と共に強度比が増大し、 $E$  が比較的大きい場合には  $E$  減少と共に強度比が減少する。<sup>5)</sup>

以上から、ジフェニルポリエンでは出現機構の異なる二種類の反カーシャ  $S_2$  ( $1^1B_u$ ) 蛍光が観測されることが示された。

## 文献

- 1) T. Itoh, B. Kohler, J. Phys. Chem. 91(1987)1760.
- 2) T. Itoh, Chem. Phys. Lett. 379(2003)577.
- 3) T. Itoh, J. Chem. Phys., 119 (2003) 4516.
- 4) Y. Hirata et al. Chem. Phys. Lett. 308(1999)176.
- 5) T. Itoh, J. Chem. Phys. XXX(2004)XX, in press.