

## 4P068 アズレンメチル誘導体の $S_1$ 電子状態における内部転換速度

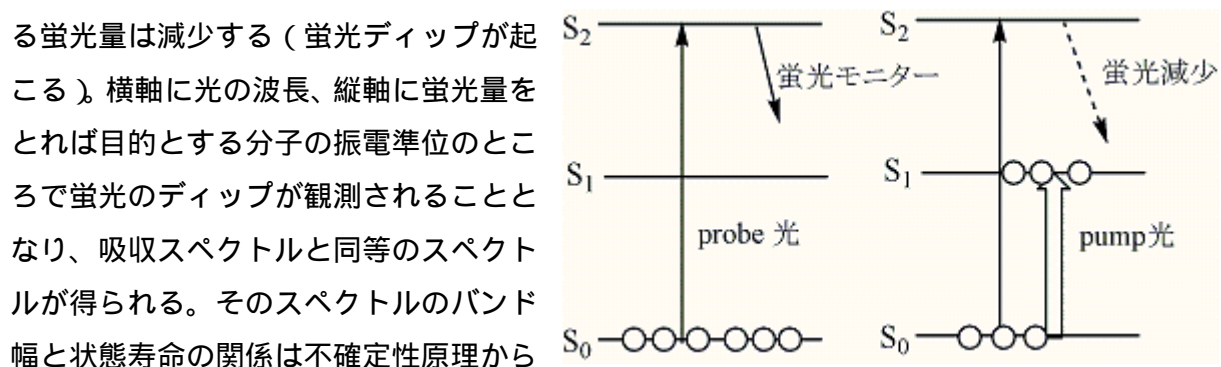
(日大工) 沼田靖、豊島哲、奥山克彦、安並正文、鈴鹿敢

【序論】アズレン類は  $S_1$  からは発光せず、 $S_2$  から発光するいわゆるカーシャ則に反する分子で分光学的にとても興味ある対象である。これは  $S_1$  状態で速い内部転換が起こっているためと解釈されている。内部転換速度はエネルギーギャップの大きさに依存する。我々はアズレンに置換基を導入し、その置換位置と置換基の種類によってエネルギー差が変化したとき、内部転換速度がどのように変化するかという観点から研究を行ってきた。

その結果、 $S_1$ - $S_0$  のエネルギー差が小さいほど内部転換速度が速いということがわかった。また、ある振動過剰エネルギー以上で突然内部転換速度が速くなる現象が見られた。同様の現象がアズレンでも見つかっており<sup>1)</sup>、コニカルインターセクションの開始点と解釈された。特に、1-メチルアズレンでは、そのエネルギーが $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  となり、アズレン( $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ ) や 2-メチルアズレン( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) と比較してかなり低エネルギー側にあることを見いだした<sup>2)</sup>。

この原因が置換基の位置に関係していると考え、今回はメチル基が7員環側の4位に置換した4-メチルアズレンに着目した。そこで、本研究では jet 冷却された4-メチルアズレンの  $S_1$  振動過剰エネルギーに対する内部転換速度を  $S_1$   $S_0$  ホールバーニングスペクトルのバンド幅から求めた。これらの結果からコニカルインターセクションの開始エネルギーと置換基位置の関係について議論する。

【実験】 $S_1$   $S_0$  スペクトルはホールバーニング分光法を用いて測定した。ポンプ光とプローブ光の2つのレーザー光を遅延時間をおいて分子流中の分子に照射した。目的とする分子種の  $S_2$  状態のある準位にプローブ光のエネルギーを合わせ、そこから発せられる蛍光量をモニターしながら  $S_1$  領域の波長を掃引した(ポンプ光)。もし、ポンプ光がプローブしている分子種のある準位に合致すると始状態にいる分子の数は減少する。その結果、プローブしている



蛍光量は減少する(蛍光ディップが起こる)。横軸に光の波長、縦軸に蛍光量をとれば目的とする分子の振電準位のところで蛍光のディップが観測されることとなり、吸収スペクトルと同等のスペクトルが得られる。そのスペクトルのバンド幅と状態寿命の関係は不確定性原理から

$\tau \cdot \Delta E > h/2\pi$  となり、バンド幅から状態寿命を求めた。  
【結果と考察】図1に4-メチルアズレンの  $S_1$   $S_0$  ホールバーニングスペクトルを示す。最も長波長側に現れた  $14658\text{ cm}^{-1}$  のバンドを4-メチルアズレンの0-0バンドと帰属した。図中に0-0バンドからの波数差を示す。0-0バンドの半値全幅は  $5\text{ cm}^{-1}$  となり、寿命は  $1\text{ ps}$  と見積もられた。これはアズレンの0-0バンドの寿命とほぼ同じ寿命である。

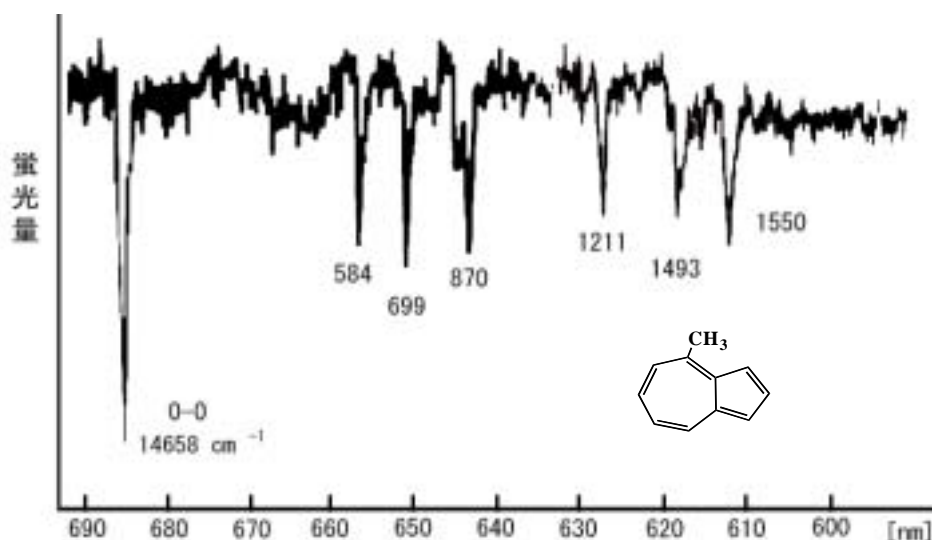


図1 4-メチルアズレンの  $S_1$   $S_0$  ホールバーニングスペクトル

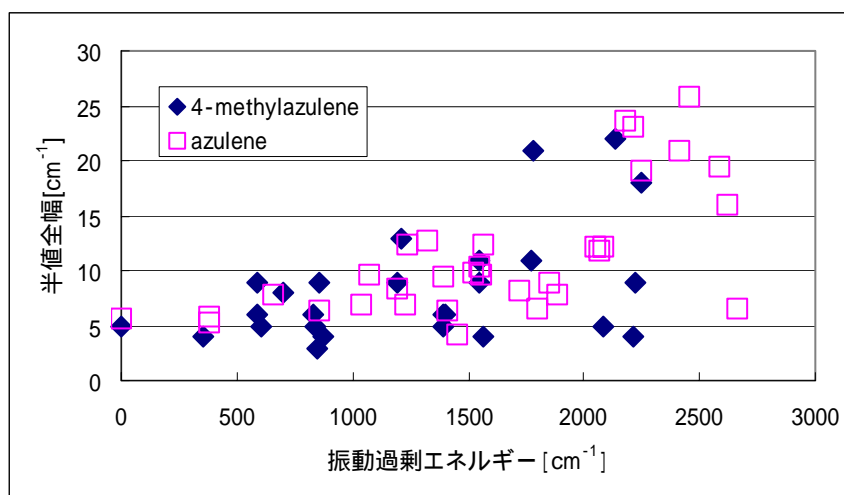


図2 振動過剰エネルギーに対する半値全幅

このような半値全幅の急激な増大はアズレンおよびメチル誘導体で観測された。メチルアズレン類におけるコニカルインターセクションの開始点を表に示す。

表 アズレン類のコニカルインターセクション開始エネルギー

	azulene <sup>1)</sup>	1-methylazulene	2-methylazulene	4-methylazulene
C.I.開始点	2200 $\text{cm}^{-1}$	1500 $\text{cm}^{-1}$	2700 $\text{cm}^{-1}$	1800 $\text{cm}^{-1}$

アズレンと比較して、2-メチルアズレンの開始点は高エネルギー側にシフトしているが 1-メチルおよび 4-メチルアズレンでは低エネルギー側にシフトしている。すなわち、メチル基が分子の単軸方向に存在するとコニカルインターセクション開始エネルギーが低くなることを見出した。この原因として分子単軸方向にある置換基は遷移モーメントの方向と近いので、その方向のメチル基が何らかの影響を与えているのではないかと考えている。

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

2) 豊島、沼田、奥山、安並、鈴鹿 2003 年分子構造総合討論会 4Pa075 (2003)

4-メチルアズレンとアズレンの振動過剰エネルギーに対する各振電準位のバンド幅を図2に示す。

4-メチルアズレンでは、0-0バンドから  $1700 \text{ cm}^{-1}$  まではバンド幅は振動過剰エネルギーに対して徐々に増加している。これは、状態密度の増加のためと考えられる。ところが、 $1800 \text{ cm}^{-1}$  付近に突然バンド幅が増加するところが見られる。これが 4-メチルアズレンにおけるコニカルインターセクションの開始点と解釈した。