

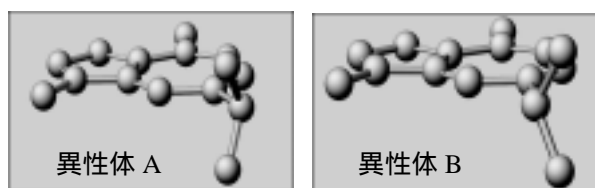
3P142

S₁ 電子状態のグアイアズレン回転異性体における内部転換速度の違い

(日大工) 沼田靖、奥山克彦、鈴鹿敢

【序論】アズレン類は最低励起一重項状態(S₁)で発光せず、S₂ から発光するカーシャ則に反する分子である。S₁ が非蛍光な理由は速い内部転換が起こるためであり、これは S₁ と基底状態 (S₀) のポテンシャルが交差している (いわゆる円錐型交差) ためと言われている。

我々はこれまでアズレンに種々の置換基を導入し、その置換位置によって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、置換基の種類や位置で円錐型交差の開始エネルギーが大きく変化することを明らかにした¹⁾。それでは回転異性体のようなもっと分子力場の違いが小さい分子種同士では、内部転換速度がどのように変化するのが興味ある問題である。



我々はグアイアズレン(1,4-ジメチル 7-イソプロピルアズレン)に着目した。グアイアズレンは基底電子状態において二つの回転異性体が存在している。一つはイソプロピル基のメチル基が5員環側を向いている構造であり (異性体 A) も

う一つはそのイソプロピル基が 180° 回転した構造である (異性体 B)。この分子の S₂ → S₀ 蛍光励起スペクトルには、107 cm⁻¹ 間隔の 2 重構造が現れる。また、各異性体を励起して得られた分散蛍光スペクトルも両者のスペクトルは特定振動をのぞいてほぼ同じスペクトルが得られている。これは、S₀ および S₂ では回転異性体によりその分子力場は大きく変化しないことを示している。これまでの研究で、本白らはこれら回転異性体の分光学的帰属を行い、蛍光励起スペクトルで最も長波長側に現れているバンドの分子種が異性体 A であることを明らかにした²⁾。

本研究では S₁ 状態における振動準位および内部転換速度に関する知見を得るために S₁ → S₀ スペクトルをホールバーニング分光法により測定した。この結果から S₁ では異性体による分子力場に違いがあるのか、また、内部転換速度や円錐型交差の開始点が異性体によってどのような違いがあるかということ報告する。

【実験】S₁ → S₀ 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。目的とする分子種の S₂ 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 S₁ 領域の波長を掃引した (ポンプ光)。横軸にポンプ光のエネルギー、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。

【結果と考察】図 1 a) に異性体 A、図 1 b) に異性体 B の S₁ → S₀ ホールバーニングスペクトルを示す。図 1a) の最も低エネルギー側に現れた 13670 cm⁻¹ のバンドを異性体 A の S₁ → S₀ 0-0 バンドと帰属した。また、図 1b) の最も低エネルギー側に現れた 14071 cm⁻¹ のバンドを異性体 B の S₁ → S₀ 0-0 バンドと帰属した。これらバンドからの波数差を表 1 に示す。比較のため表 1 には S₀ および S₂ の振動数も合わせて示す。この結果から S₁ 状態における異性体 A と B の 0-0 バンドのエネルギー差は 399 cm⁻¹ となり、S₂ 状態における 107 cm⁻¹ と比べると 293 cm⁻¹ も大

表 1 電子状態における各回転異性体の振動数

S ₀ ²⁾		S ₂ ²⁾		S ₁	
A	B	A	B	A	B
		0-0 27433	0-0 27540	0-0 13670	0-0 14071
382	388	272	258	152	198
662	660	375	371	230	301
729	731	546	523	378	340
923	903	643	633	656	525
1284	1298	841	855	869	659
1432	1431			960	900
1555	1611			1400	1154
1779	1818			1563	1563

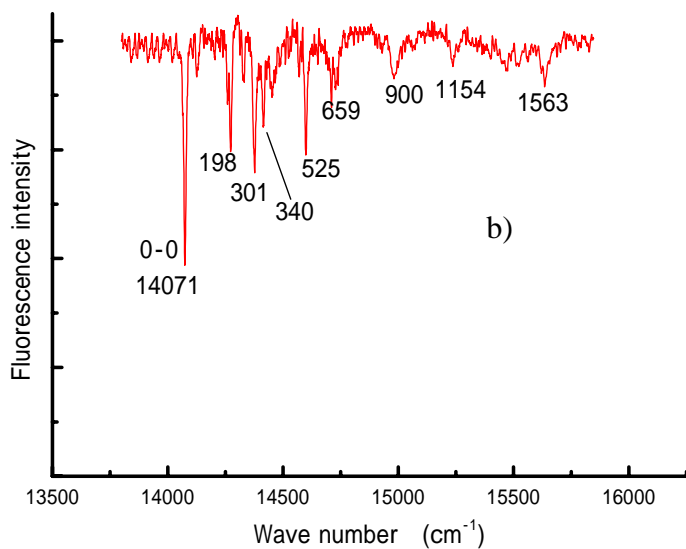
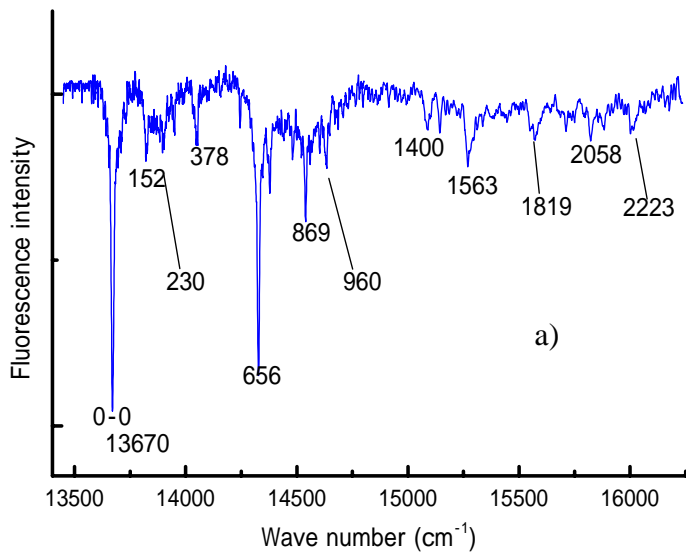


図1 グアiazレンの S_1 S_0 ホールバーニングスペクトル
a) A 異性体、b) B 異性体

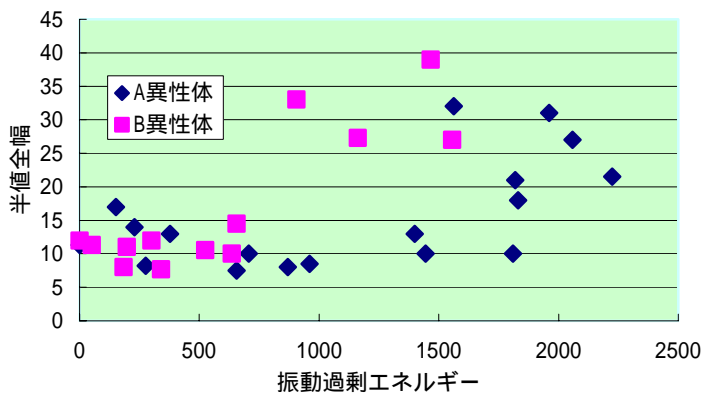


図2 振動過剰エネルギーに対する半値全幅

きくなっていることが分かった。

また S_0 および S_2 では A, B 各異性体の振動数の差はあまり大きくないことが分かる。しかしながら S_1 状態では異性体により振動数は大きく異なっている。これは S_1 状態では分子力場が回転異性体において異なることを示している。

次に内部転換速度と円錐型交差の開始点を比較した。図2に振動過剰エネルギーに対する各異性体の半値全幅を示す。低エネルギー領域においては異性体 A, B とともに半値全幅は 10 cm^{-1} 前後でありあまり大きな違いはない。しかし、異性体 B では 900 cm^{-1} 付近で半値全幅が急激に増大していることが分かる。一方、異性体 A では急激な半値全幅の増大は $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ から起こっている。このようなバンド幅の急激な増加は円錐型交差の開始点と解釈される³⁾。異性体 A, B の違いはイソプロピル基の回転による構造の違いだけであり、円錐型交差の開始点にこのような大きな差が出ることは興味深い。この理由について目下検討しているところである。

1) 沼田ら 2004 年分子構造総合討論会 4P068

2) 本臼ら 2003 年分子構造総合討論会 2Ca06

3) A. A. Ruth et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5121 (1999)