

4C15

孤立分子状態におけるアズレン誘導体の 0-0 遷移エネルギーに対する S_1 電子状態の内部転換速度依存性

(日大・工) ○沼田 靖、奥山克彦、豊島 哲、安並正文、鈴鹿 敢

【序論】我々はここ 6 年間で表題に加え各分子における振動過剰エネルギー依存性について研究を進め、本討論会で 5 回報告している。今回これまでの成果がまとまったので口頭で発表を行う。

アズレン類は最低励起一重項(S_1)状態で発光せず、第二励起一重項(S_2)状態から発光する分光的にとっても興味ある分子である¹⁾。 S_1 状態が非蛍光性の理由は速い内部転換が起こるためであり、これは基底(S_0)状態のポテンシャルが交差している、いわゆる円錐型交差のためといわれている¹⁾²⁾。アズレンに置換基による摂動を加えれば、円錐型交差による内部転換動力学のより詳細な描像が明らかになると考えられる。現在までに凝縮系ではいくつかの報告があるが³⁾、我々は孤立分子状態(すなわち溶媒の影響を排除した状態)でこの過程がいかに変化するか興味をもっている。

本研究ではjet中での $S_1 \leftarrow S_0$ ホールバーニングスペクトルから振電準位の吸収幅を測定し、内部転換速度の相対的変化を観測している。対象は 1-シアノアズレン(1CN)、2-シアノアズレン(2CN)、1-メチルアズレン(1ME)、2-メチルアズレン(2ME)および 4-メチルアズレン(4ME)である。シアノ基は強い電子吸引基であり、メチル基は弱い電子供与基であるので誘起効果を比較することができる。また、メチル基ではフレキシブルな内部回転があるため状態密度の増加がアズレン類の内部転換に与える影響を調べることができる。主な置換位置は 1 位、および 2 位である。アズレン環上でこの位置の電子密度は大きく異なるため、置換基を導入すると電子状態の分極方向に大きな変化が起こる。

【実験】 $S_1 \leftarrow S_0$ 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。 v_1 を S_2 状態の振電準位に固定し、その状態から発せられる蛍光をモニターしながら v_2 の波長を掃引した。 v_2 によって分子が S_1 状態に励起されると基底電子状態の分子数は減少するので、モニターしている蛍光量が減少する。したがって、このスペクトルは吸収スペクトルと同等の情報が得られる。

【結果と考察】図 1 の実線に各誘導体の $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 遷移エネルギーとバンド幅の関係を示す。上述分子の他にアズレンを含めた 5 つの誘導体を加え全部で 10 種類の誘導体の結果を載せている。この図より遷移エネルギーの増加に対しバンド幅は単調に減少していることが見てとれる。バンド幅の増大は不確定性原理から状態寿命(τ)の減少すなわち内部転換速度(k_{IC})の増大を示している。

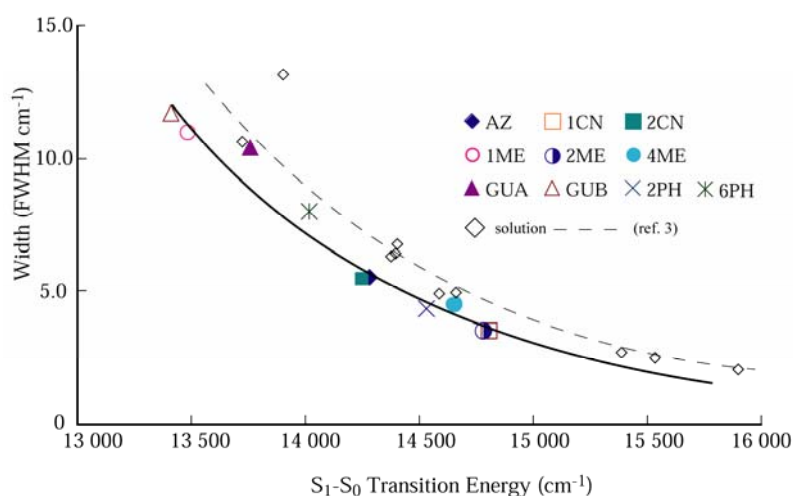


図 1 $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 の遷移エネルギーとそのバンド幅の関係
AZ: アズレン、2PH: 2-フェニル、6PH: 6-フェニル
GUA、GUB: グアイアズレンの回転異性体

フェルミの黄金則によると孤立分子状態における k_{IC} は S_1 と S_0 状態間の電子的因子(β)の二乗、フランクコンドン因子(F)および等エネルギー位置における S_0 状態の振動状態密度(ρ)の積に比例することが知られている。アズレンの ρ は誘導体に比べて小さいので k_{IC} が最も遅いと予想される。しかしバンド幅は 5.5 cm^{-1} 程であり、図1では中央やや下に位置し、アズレン誘導体に比べ極端に k_{IC} が遅い訳ではない。以上の結果から、アズレン誘導体の k_{IC} は基底電子状態の状態密度には関係しないこと、さらに k_{IC} を決めている第一の要因は $S_1 \leftarrow S_0$ 0-0 遷移エネルギーということが明らかになった。

次にそれぞれの誘導体における k_{IC} の S_1 状態内における振動過剰エネルギー依存性を調べた。図2に代表として2MEのホールバーニングスペクトルで観測された0-0、0+1244 cm^{-1} および0+2838 cm^{-1} 準位におけるバンド幅を示す。0-0バンドでは 3.5 cm^{-1} である。図1では中央より右下に●の点で表している。0+1244 cm^{-1} ではバンド幅は 5.5 cm^{-1} 、0+2838 cm^{-1} では 21.0 cm^{-1} にもなり、振動過剰エネルギーの増加に対して増大することが分かる。この関係をさらに詳細に調べるため、この分子の振動過剰エネルギーに対するすべてのバンド幅を図3に示す。低エネルギー領域では直線で示したようになだらかに増加している。興味深いことにこの傾きはすべての誘導体で同じであった。一方、高エネルギー領域では 2800 cm^{-1} から急激に増加しているのが見てとれる。この様相はすべてのメチルアズレンで観測されたが、出現位置や傾きはそれぞれ異なっていた。また、シアノアズレン誘導体では観測されなかった。この急激な増加はアズレンにおいても観測されており Bearparkらが指摘した円錐型交差開始点

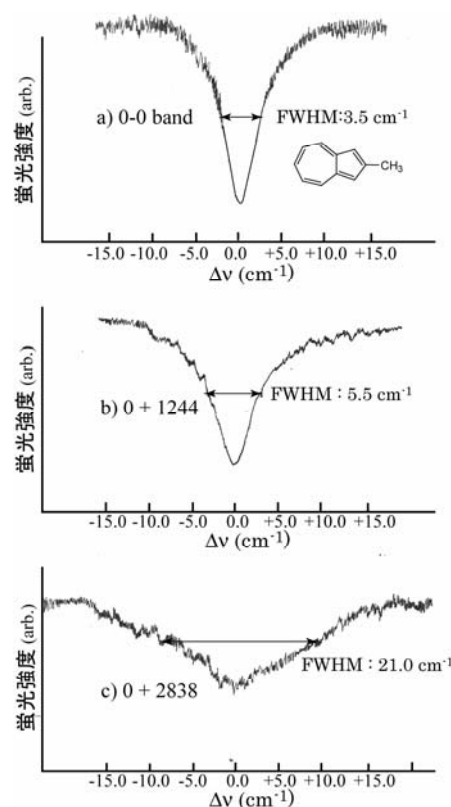


図2 2MEの各振動準位におけるバンド幅

と解釈されている⁴⁾。我々も同様な解釈だが、それぞれの誘導体について、その振る舞いは大きく異なっていることを見出した。また、電子状態内の状態密度を試算し、各誘導体で比べてみたが、この振る舞いと相関はなく、振動再分配が律速段階ではないことも明らかになった。

参考文献

- 1) M. Beer *et al.*, *J. C. P.*, **23**, 1390 (1955)
- 2) Bearpark *et al.*, *J. A. C. S.*, **118**, 169 (1996)
- 3) Wagner *et al.*, *J. C. P.*, **98**, 301 (1993)
- 4) A. A. Ruth *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5121 (1999)

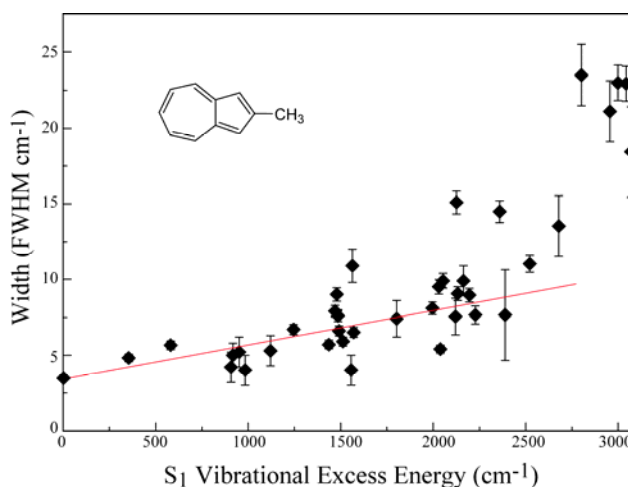


図3 2MEの S_1 振動過剰エネルギーに対するバンド幅