

分子線を用いた高分解能分光法による *trans*-スチルベンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の研究

(神戸大院理^a, 神戸大分子フォト^b, コンフレックス(株)^c) ○清水陽^a・笠原俊二^b
馬場正昭^b・中山尚史^c

The study of *trans*-stilbene $S_1 \leftarrow S_0$ transition by using High-Resolution Laser Spectroscopy with molecular beam
(Kobe Univ.^a, Conflex co.^b) Akira Shimizu^a, Shunji Kasahara^a
Masaaki Baba^a, Naofumi Nakayama^b

【Abstract】 High-resolution fluorescence excitation spectra of the 0_0^0 band and several vibronic bands in the $S_1 \leftarrow S_0$ transition of *trans*-stilbene have been observed by crossing a single mode UV laser beam perpendicular to a molecular beam. Rotational constants in both S_1 and S_0 states, rotational temperature, and line width were obtained by comparing the observed and calculated spectrum. From observed rotational constants of the 0_0^0 band, we found the structure of *trans*-stilbene is nonplanar in the S_0 state and estimated its twisting angles to be 9 degrees in the S_0 state. According to theoretical calculation using wB97XD functional, nonplanar structure was suggested both in the S_1 and S_0 states. Additionally, we are analyzing the vibrational bands such as $0_0^0 + 395 \text{ cm}^{-1}$ and $0_0^0 + 788 \text{ cm}^{-1}$ bands.

【序】 スチルベン分子(Fig.1)は光励起によって *cis-trans* 転移が起こることが知られており、これまでに時間領域における分光が盛んに行われてきた。光異性化は Zewail ら[1]のモデルによって説明されている。Zewail ら[1]は時間分解分光の結果から S_0 状態における非平面性を主張している。一方 Leo Merts ら[2]は 0_0^0 バンドの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の高分解能スペクトルの解析から S_1, S_0 の両方における平面構造を主張している。本研究ではより高分解能な蛍光励起スペクトルを複数の振電バンドに対して観測し、そのスペクトルを解析することと *ab-initio* 計算によって分子構造、ポテンシャルエネルギーを正確に決定することを目的としている。

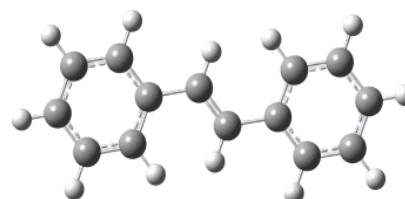


Fig.1 *trans*-stilbene

【実験】 光源には Nd:YVO₄ レーザー励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR 699-29、色素 : Kiton Red、線幅 : 数 MHz)を用いた。その出力光を第二次高調波発生用外部共振器に入射することによって単一モード紫外レーザー光を得た。市販の *trans*-スチルベンの粉末試料をステンレス製コンテナに入れヒーターで 120°C まで加熱することによって蒸気を得た。これに He または Ar ガスを混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射させスキーマーを通すことで並進方向の揃った分子線を生成した。この分子線を真空チャンバー内で紫外レーザー光と直交させ、生じた励起分子による蛍光を光電子増倍管で検出することによってドップラー幅を抑えた高分解能蛍光励起スペクトルを得た。

【結果・考察】 *trans*-スチルベンの 0_0^0 バンドを含めた三つの振電バンドに対して高分解能蛍光励起スペクトルの観測に成功した。そのうち 0_0^0 バンドのスペクトルを Fig.2 (a)に示す。観測されたスペクトルとシミュレーションとの比較から分子定数を決定するとともに回転温度

を 12 K、線幅を 75 MHz と見積もった。しかし、 0_0^0 バンドは *a*-type 遷移であったため回転定数 *A* を正確に決定することができない。そのため、得られた回転定数から算出した慣性欠損による考察からは少なくとも S_0 状態では非平面であることが示された。観測値の回転定数からの構造の推定をより詳細に行うためにモデルを作成した。このモデルではフェニル基がねじれることによって非平面性が生じると考え、*ab-initio* 計算で得た分子中の原子の座標に対してこの角度を変化させることで、角度の関数として慣性モーメントを計算した。構造の推定には観測値から得られた慣性モーメントとの間の残差二乗平均(RMS)が最小となるような角度の組の探索によりフェニル基のねじれ角を推定した。この探索を S_0 状態における回転定数に対して適用した結果、ねじれ角は約 9° と推定された。今後は S_1 状態に対しても同じように角度の探索を行うことを考えている。一方、

汎関数 wB97XD による構造最適化計算の結果から基底状態では 17° 、励起状態では 2.4° 曲がっていることが示された。この理論計算の結果は観測値の回転定数の考察によって推定された非平面構造を支持していると考えられる。さらに振電バンド 0_0^0+395 cm^{-1} 、および 0_0^0+788 cm^{-1} バンドに対しても高分解能蛍光励起スペクトルの観測に成功した。これをそれぞれ Fig2(b), Fig2(c)に示す。観測された二つのバンドは両方とも *a*-type バンドであり、線幅は 0_0^0 バンドとの違いは見られなかった。 0_0^0+395 cm^{-1} バンド、 0_0^0+788 cm^{-1} バンドのシミュレーションでは S_0 状態の回転定数は 0_0^0 バンドと共通で、 S_1 状態の回転定数のみを変化させて行った。現時点では 0_0^0+395 cm^{-1} バンド、 0_0^0+788 cm^{-1} バンドの S_1 状態の回転定数(*A,B,C*)はそれぞれ、 $(0.09449, 0.009669, 0.00709\text{ cm}^{-1})$ 、 $(0.0091076, 0.008954, 0.008174\text{ cm}^{-1})$ としている。*a*-type バンドの場合、回転定数 *A* が正確に決定できないため、*b*-type または *c*-type バンドの観測を試みている。さらに重水素置換体、振動量子数の高いバンドに対する観測も行いたい。

【参考文献】

- [1] J. A. Syage, P. M. Felker, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4706(1984)
 [2] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, W. M. van Herpen, and W. L. Meerts, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6 (1990)

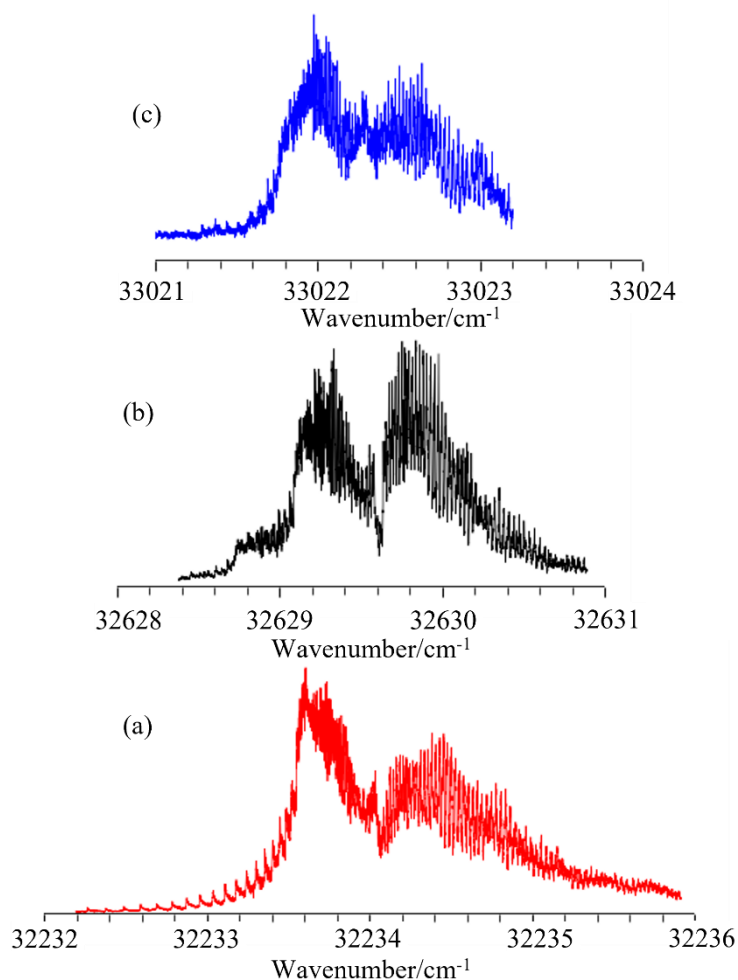


Fig.2 High-Resolution spectrum of *trans*-stilbene $S_1 \leftarrow S_0$ transition in (a) 0_0^0 band, (b) $0_0^0 + 395\text{ cm}^{-1}$ band and (c) $0_0^0 + 788\text{ cm}^{-1}$ band