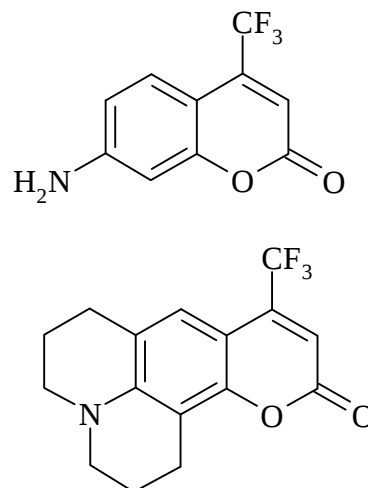


1Pp073 強電場を用いた pendular 状態でのクマリンの電子スペクトル

(京大院理) 歸家 令果, ○佐藤 太一, 大島 康裕

1. 序論

クマリン骨格を持つ色素分子は、溶媒の極性によって電子遷移が大きなシフトを示すために、局所環境の蛍光プローブとして利用されてきている。シフトの溶媒依存性は、基底状態と励起状態における双極子モーメントが大きく異なるために、溶媒が形成する電場による安定化に差が生じるためと説明されている。双極子モーメント変化は、高速時間分解計測により近年活発に研究されている溶媒とダイナミクスに関しても本質的役割を果たす。溶液中における研究結果を解釈する上で、媒質の摂動を受けていない気相孤立状態での双極子モーメント変化量は基本的参照値として重要である。



【図1】 C151(上)と C153(下)

電子励起による双極子モーメント変化を実験的に決定する方法としては、電子スペクトルに対する Stark 効果測定が主に用いられてきた。しかし、クマリン色素程度の大きな芳香族分子に関して、回転構造を完全に分離して微小なシフトや分裂を計測するには極めて高いエネルギー分解能が必要となる。本研究では、異なるアプローチによって双極子モーメント変化を決定することを計画した。極性分子に強電場を加えると、分子回転は静電相互作用ポテンシャルに拘束された振動へと変化する(この状態を pendular 状態と呼ぶ)。分子を pendular 状態に移行させれば、高いエネルギー分解能を必要としなくともスペクトル形状から双極子変化を十分な精度で決定しうる。特に、回転定数の小さな分子ほど pendular 状態極限を達成しやすいので、Stark 効果測定が困難な系に対してその有用性を発揮できると期待される。本研究では、クマリン色素の1種であるクマリン 151 (C151; 図1) とクマリン 153 (C153; 図1) を対象として、その pendular 状態における S_1 - S_0 スペクトル測定を行った。

2. 実験

本研究においては、レーザー誘起蛍光(LIF)法によって強電場下にある孤立クマリン分子の電子スペクトルを測定した。実験装置は既報である [1]。~200 °C まで加熱したパルスバルブを用いて He に希釈した試料ガスを真空槽中に噴出し、スキマーによって切り出して超音速分子線とした。分子線は 3 mm 間隔の平行電極板間を通り、電極中心部で直交するレーザー光の照射を受ける。分子線と同一方向に放出された蛍光を 2 枚の凸レンズにより集光し、適当な光学フィルターを通過後、光電子増倍管によって検出した。光源は XeCl エキシマーレーザー励起の色素レーザーであり、波長分解能は 0.2 cm^{-1} 程度である。Glan-laser 偏光子にレーザー光を透過させて偏光度を向上させ、偏光面は静電場の電場ベクトルと平行に設定した。

本装置では、端部が曲面で構成されていて放電が起こりにくい形状の Rogowski 型電極を使用している。上下 2 枚の電極にそれぞれ正負 30 kV までの電圧を印加することが可能であり、

電源電圧の出力変動は 0.1 % 以下である。極板面の平坦度と極板間隔の精度から、電場自身の精度は $\pm 3\%$ 以内と見積もられる。蛍光観測領域のサイズから、端部の影響による電場の不均一性は無視できる。

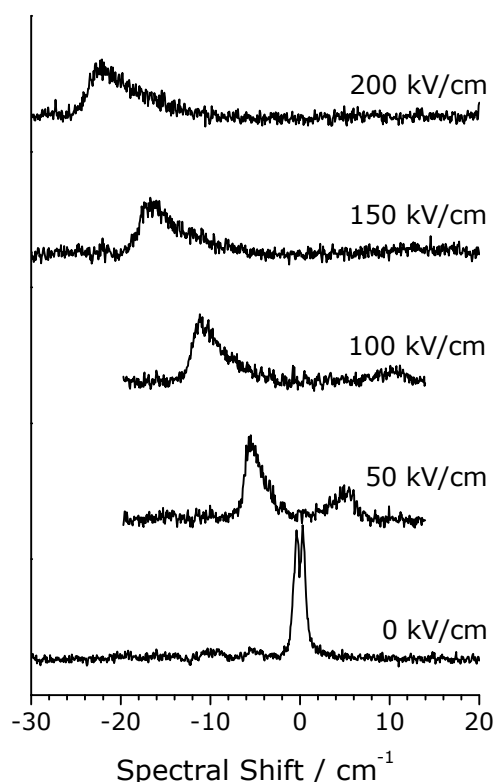
3．結果と考察

図 2 に、C153 の S_1 - S_0 オリジンバンドの LIF スペクトルを示す。電場が加わるとバンドは大きく 2 つに分裂し、高波数側に比べて低波数側のピークが強い。この 2 つのピークは、バンド幅が広がりながら電場に比例してシフトしていく。この特徴的な電場依存性は、pendular 状態における分子集団の空間配向を反映している。ほとんどの分子は双極子モーメント (m) を電場 (E) 方向に向けるように配向しているので、静電相互作用により $\approx -mE$ なる安定化を受ける。メインピークが低波数側にシフトすることは、 S_0 と比較して S_1 での安定化が大きいことを示し、電気双極子の変化を $Dm = m(S_1) - m(S_0)$ として、スペクトルシフト $\approx -DmE$ となる。 Dm を正確に決定するために、pendular 状態におけるスペクトルのシミュレーション [1] を行ない、200 kV/cm における実測値と比較することにより $Dm = 7.1 \pm 0.4$ D を得た。ここで、誤差は電場の精度や永久双極子と遷移双極子の相対方向に関する不確定さに起因する。

今回の気相孤立状態における実測値を参照として従来の凝縮相中の実験結果を検討すると、solvatochromism [2,3] や Stokes シフト [4] のような電子遷移の溶媒依存性から間接的に推定する方法では、溶質の cavity 半径の見積もり方によって非常に大きなずれが生じている。溶液中での直接測定法として integral electrooptical emission [5], transient dc photocurrent [6], time-resolved microwave conductivity [7] が提案されているが、どれも有意に孤立状態の値からずれており、実測データから双極子モーメントを導出する上での仮定を検討する必要があると思われる。

C153 と同様に、C151 についても電場中における S_1 - S_0 オリジンバンドの LIF スペクトルを測定した。予備的解析の結果から、双極子モーメント変化は ~ 3.5 D と C153 の半分程度であり、置換基の差異、特にチッ素原子周囲構造の flexibility が顕著な効果をもたらすこと [8] が確認された。

[1] 歸家令果, 大島康裕, 分子構造総合討論会, 2A03, 神戸, 2002 年 10 月. [2] K. Rechthaler, G. Köhler, Chem. Phys. 189 (1994) 99. [3] M. Ravi, et al., J. Chem. Soc, Faraday Trans. 91 (1995) 2739. [4] M.-L. Horng, et al., J. Phys. Chem. 99 (1995) 17311. [5] W. Baumann, Z. Nagy, Pure Appl. Chem. 65 (1993) 1729. [6] S.N. Smirnov, C.L. Baun, Rev. Sci. Instrum. 69 (1998) 2875. [7] A. Samanta, R.W. Fessenden, J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 8577. [8] A. Muhlppfordt, R. Schanz, S. Grimme, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1991) 3209.



【図 2】 電場中における C153 の S_1 - S_0 オリジンバンドの LIF スペクトル