

高分解能レーザー分光によるコロネン分子の S_1 および S_0 状態の振電構造

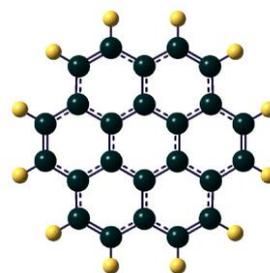
(京大院理) ○馬場正昭

Electronic and vibrational structures in the S_1 and S_0 states of coronene by high-resolution laser spectroscopy

(Kyoto Univ.) Masaaki Baba

We observed fluorescence excitation spectra and dispersed fluorescence spectra of jet-cooled coronene- h_{12} and $-d_{12}$. The results were consistent with the six-fold symmetric planar molecular structure (D_{6h}). The electronic, vibrational and rotational level structures will be discussed on the basis of the results of theoretical calculations.

【序】コロネンは、6つのベンゼン環を環状に連結した特徴ある分子で興味深い。X線結晶構造解析では分子は平面6回対称 (D_{6h}) であることが示されているが、特定の低温固体の分光学的研究では2回対称になっていることも示唆されており、気体孤立分子についての詳細な研究が重要である。今回我々は、超音速ジェット中のコロネン分子のけい光励起スペクトルおよび分散けい光スペクトルを正確に測定し、振電構造の解析を行った。結果的には、分子の対称性についての決定的な証拠は得られなかったが、 D_{6h} の構造であると仮定した解析結果は、実験結果と矛盾しなかった。ここではその結果を示し、孤立コロネン分子の電子、振動、回転エネルギー構造について議論する。

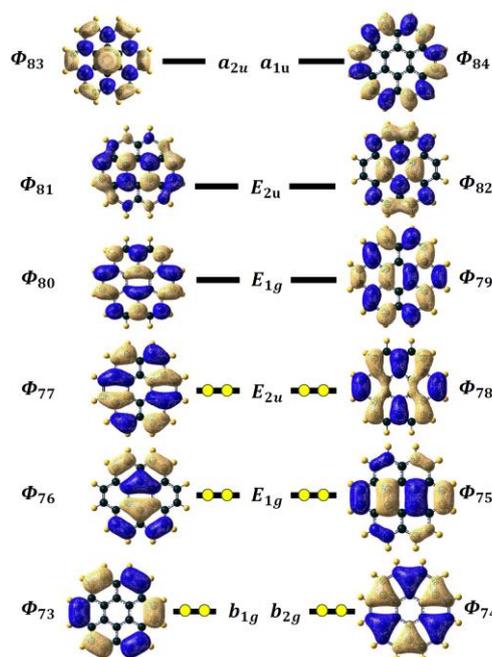


【実験】市販のコロネン- h_{12} と $-d_{12}$ を 180°C に加熱し、He ガスと混合してパルスノズルから真空中に噴射し、超音速ジェットを生成する。これにパルスレーザー光を照射して励起された分子からのけい光を検出し、レーザー光の波長を変化させて、けい光励起スペクトルを測定した。また、特定の振電バンドにレーザー光の波長を固定し、掃引型分光器(Nikon P250)を用いて分散けい光スペクトルを測定した。光源には、エキシマレーザー(Coherent, Compex Pro 110, $\Delta t = 5$ ns, 308 nm, 200 mJ) 励起の波長可変色素レーザー (Lambda Physik, LPD3000, $\Delta E = 0.1$ cm^{-1}) を用いた。

【結果と考察】

図1は、量子化学理論計算で得られたコロネンの分子軌道を示したものであるが、これを基に S_1 状態の性

図1 コロネンの分子軌道



質を予測し、 $S_1 \leftrightarrow S_0$ 遷移のスペクトル構造を考察する。図2は、超音速ジェット中のコロネン- h_{12} と $-d_{12}$ の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のけい光励起スペクトルである。理論計算の結果から、 S_1 状態は ${}^1B_{2u}$ 状態であると考えられ、 0_0^0 バンドは禁制である。スペクトルに見られる主要な振電バンドは、 S_1 状態の e_{2g} 振動準位への遷移に帰属される。このバンド強度は S_3 ${}^1E_{2u}$ 状態との振電相互作用によるものである。そのため輻射遷移速度は小さく、測定されたけい光寿命もかなり長い(~ 400 ns)。このことは、同時に無輻射遷移はさほど速くなく、けい光量子収率は比較的大きいことも示唆している。図3は、コロネン- h_{12} と $-d_{12}$ で観測された分散けい光スペクトルである。 S_1 状態の e_{2g} 振動準位を励起しているので、分散けい光スペクトルにも S_0 状態の e_{2g} 振動準位への遷移の振電バンドが強く観測されている。その振動エネルギーは D_{6h} を仮定した理論計算 (DFT(B3LYP) / 6-31G(d,p)) の結果と良い一致を示したので、コロネン分子は S_0 状態では平面6回対称の形であると考えるよ。

さらに、回転準位構造も D_{6h} を仮定した S_1 状態 (TDDFT(B3LYP) / 6-31G(d,p)) および S_0 状態 (DFT(B3LYP) / 6-31G(d,p)) の理論計算の結果を用いて得られた分子構造とコリオリ相互作用パラメーターによって説明できる。図4は、コロネン- h_{12} と $-d_{12}$ のけい光励起スペクトルで観測される振電バンドを高分解能で観測したものであるが、バンド形状が振電バンドによって著しく異なることがわかる。これは、二重縮退している e_{2g} 振動の準位間に働くコリオリ相互作用の強さが振動モードによって大きく異なることによると考えられる。図の点線は計算で得られた回転定数とコリオリ相互作用パラメーターを用いてバンド形状を予測したもので、実測とおよそ一致している。

結論として、ジェット冷却した孤立コロネン分子の $S_1 \leftrightarrow S_0$ 遷移のスペクトルは、平面6回対称 (D_{6h}) の構造を仮定することによって良く説明される。また、重水素置換による分子構造の変化は小さく、電子、振動、回転エネルギー構造変化はその質量差だけで理解できる。

図2 コロネン分子のけい光励起スペクトル

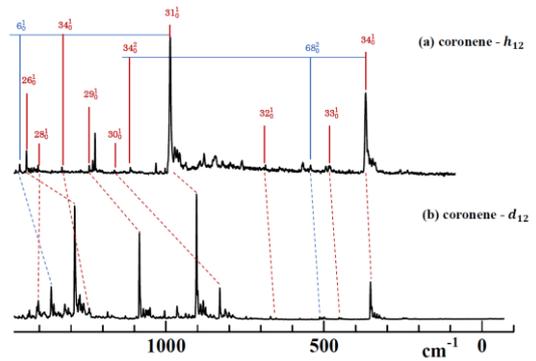


図3 分散けい光スペクトル

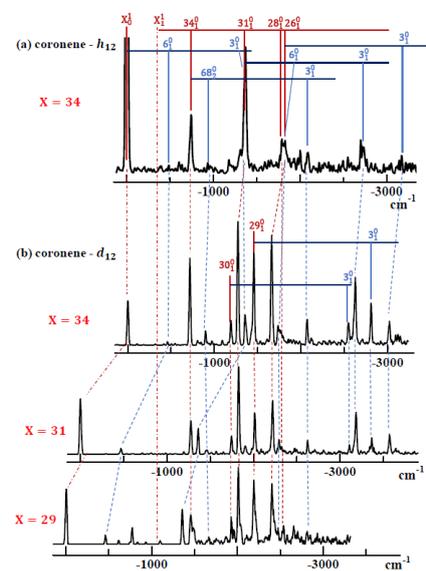


図4 振電バンドの回転形状

