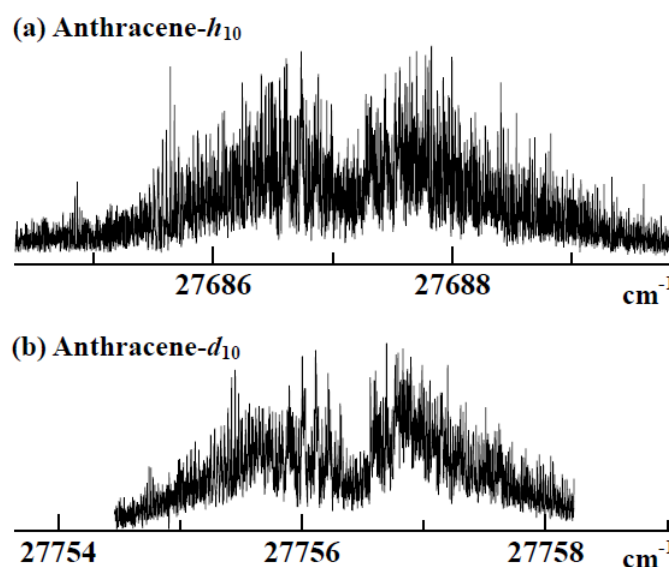


(京都大院・理¹⁾, 神戸大・分子フォト²⁾, 豊橋技科大・知識情報³⁾, 産総研・計算科学⁴⁾)
 ○馬場正昭¹⁾, 斉藤智久¹⁾, 田熊邦郎¹⁾, 篠原圭介¹⁾, 吉田和人²⁾, 仙波洋介²⁾, 笠原俊二²⁾
 中山尚史³⁾, 後藤仁志³⁾, 石元孝佳⁴⁾, 長嶋雲兵⁴⁾

【序】 近年の超高分解能レーザー分子分光法の進歩により、比較的大きな分子の電子スペクトルを回転遷移まで分離して精確に測定することが可能となった。その解析から、孤立分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの遷移エネルギーを 0.0001 cm^{-1} の精度で、また回転定数を有効数字 5 桁まで決定することができる。しかしながら、1000 本近くある回転遷移のエネルギーを逐一解析しても、得られる回転定数は 3 つだけであり、分子の幾何学的構造を決定することはできない。そこで我々は、実験で得られた回転定数を正確に再現するような量子化学的理論計算を探索し、アントラセン分子の S_0 状態で有効数字ほぼ 4 桁まで一致するという驚くべき結果を得た。ここでは、まず精度の高い超高分解能分子分光の実験の概略を示し、そこから得られる分子定数に対して、種々の計算方法がどのような値を与えるかを比較検討する。

【実験とその結果】 我々が用いているのは単一モード Ti:Sapphire レーザー (Coherent, CR899-29, $\Delta E = 0.0001 \text{ cm}^{-1}$) であり、その出力を第二高調波発生用の外部共振器 (Spectra Physics, Wavetrain-SC, LBO) に導き、360 nm 領域の単一モード UV レーザー光を得た。アントラセン- h_{10} およびアントラセン- d_{10} をステンレス製の容器内で 150°C に加熱し、その蒸気を Ar 気体 (0.5 atm) と混合し、パルスノズルから真空中に噴出して超音速ジェットを生成した。2 つのスキマーで並進方向を選別した後レーザー光を垂直に交差させドップラー幅を極力小さくし、分子からのけい光強度を検出しながらレーザー光の波長を変化させて、超高分解能けい光励起スペクトルを測定した。得られたスペクトルの線幅は最小で 0.0003 cm^{-1} であった。同時に波長標準となるヨウ素分子のスペクトルと共振器長を一定に保ったエタロンによる周波数マーカーを記録し、それぞれのスペクトル線の遷移エネルギーを相対精度 0.0002 cm^{-1} 、絶対精度 0.003 cm^{-1} で校正した。

図 1. アントラセン分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドの超高分解能けい光励起スペクトル



このようにして得られたアントラセン- h_{10} および $-d_{10}$ の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0-0 バンドのスペクトルの全体を図 1 に示す。強く観測されているのは回転量子数 $K_a=0$ と $K_a=1$ の遷移が重なったものであるが、それぞれの回転遷移はほぼ分離されている。非対称コマ分子の回転準位のエネルギーの式を用いて、このスペクトルを再現するような回転定数を求め、90% 以上の遷移を帰属することができた。最終的には最小二乗法により表 1 に示すような最適な回転定数が求めた。その定数を用いて計算すると、観測されたスペクトル線の遷移波数を 0.0007 cm^{-1} の誤差の範囲内で再現することができた。

表 1. アントラセン- h_{10} および $-d_{10}$ 分子の回転定数

	Anthracene- h_{10}		Anthracene- d_{10}	
	$S_0 \ ^1A_g(v''=0)$	$S_1 \ ^1B_{2u}(v'=0)$	$S_0 \ ^1A_g(v''=0)$	$S_1 \ ^1B_{2u}(v'=0)$
A	0.0715909(43)	0.0723630(40)	0.0603441(68)	0.0609504(70)
B	0.0150951(25)	0.0148897(25)	0.0137453(39)	0.0135613(38)
C	0.0124765(17)	0.0123553(17)	0.011997(24)	0.0110946(24)
$D_K(\times 10^{-8})$	-5.3(15)	-5.7(14)	-2.6(27)	-4.1(32)
$D_{JK}(\times 10^{-8})$	3.06(93)	3.56(87)	-2.6(16)	-1.1(16)
$D_J(\times 10^{-9})$	-4.3(16)	-4.3(16)	6.3(32)	4.7(31)
$\delta_K(\times 10^{-7})$	-2.79(65)	-2.79(65)	9.0(91)	
$\delta_J(\times 10^{-9})$	-2.06(77)	-2.06(77)	3.3(16)	2.5(15)

【量子化学的理論計算】 Gaussian03 プログラムパッケージを用いて、アントラセン分子の S_0 状態の構造を最適化し、回転定数を求めて実験値と比較した。その結果を表 2 に示す。MP2/6-31G(d,p) のレベルで計算すると、実験で得られた回転定数を有効数字 4 桁まで正確に再現することができた。この計算で得られた最適化幾何学的構造を、我々は孤立分子のアントラセン分子の安定構造であると考えた。

最低一重項電子励起状態 S_1 についても計算を行ったところ、 S_0 状態ほど良くはないが、1% 程度の誤差で実験値と一致した。しかし、問題は励起エネルギーであり、これについてはまだかなり違っていて、現在も探索を続けている。

最終的には、吸収強度や無輻射遷移などの励起状態ダイナミクスも理論計算によって理解したいと考えている。アントラセン- d_{10} のけい光寿命はアントラセン- h_{10} のより 5 倍くらい短かく、確かに超

表 2. 種々の計算方法による回転定数の値

Method	A	B	C
exp. (this work)	0.071591	0.015095	0.012477
MP2/6-31G(d,p)	0.071578	0.015090	0.012463
DFT(B3LYP)/6-31G(d,p)	0.071546	0.015050	0.012434
DFT(B3LYP)/6-311G(d,p)	0.071759	0.015091	0.012469
CASSCF(14,14)/6-31G(d,p)	0.071911	0.015033	0.012434
DFT(B3LYP)/6-31++G	0.071133	0.014947	0.012352
RHF/6-31++G	0.072328	0.015167	0.012538
CASSCF(4,4)/6-31G(d,p)	0.072442	0.015184	0.012553
RHF/6-31G(d,p)	0.072445	0.015232	0.012586
RHF/6-311G(d,p)	0.072504	0.015249	0.012599
CASSCF(2,2)/6-31G(d,p)	0.072640	0.015190	0.012563

高分解能分光で観測される回転スペクトル線の幅は大きい。これまで、主要な無輻射遷移の過程は三重項状態への項間交差であるとされてきたが、我々の磁場中でのスペクトル観測の結果は、それが基底状態への内部転換であることを明確に示した。これを超高分解能レーザー分子分光と理論計算を相補的に活用して定量的に解明することが、最終的な目標である。