

側辺縮合芳香族炭化水素の電子励起状態

(京都大院理^a, 神戸大分子フォト^b) ○鹿取俊治^a・川畑愛^a・馬場正昭^a・笠原俊二^b

Electronic Excited States of Cata-Condensed Aromatic Hydrocarbons

(Kyoto Univ.^a, Molecular Photoscience Reserch Center, Kobe Univ.^b) Toshiharu Katori^a, Megumi Kawabata^a, Masaaki Baba^a, Syunji Kasahara^b

We investigated the S_1 and S_2 states of cata-condensed aromatic hydrocarbons (CCAAs) on the basis of the results of jet spectroscopy and theoretical calculations. The properties of LinearCCAAs differ from these of ZigzagCCAAs clearly. We found that the fluorescence lifetime varied with different vibronic levels in the S_1 states of LinearCCAAs due to the mode-selective internal conversion to the S_0 state. This selectivity is likely to be seen in the S_1 $\Phi(A)$ state of the D_{2h} molecule.

多環芳香族炭化水素(PAHs)の電子励起状態は分子ごとに異なりそれぞれ独特なものである。単純な理論によりそれらを体系的に理解する試みがなされてきた。低エネルギーの二つの電子励起状態を知ることは非常に重要である。一つ目は HOMO $\rightarrow$ LUMO の一電子励起で生じる状態 $\Phi(A)$ である。基底状態から $\Phi(A)$ への電子励起の強度はかなり強く輻射寿命は 10 ns 程度で短い。二つ目は HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO と HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 の二つの一電子励起状態が相互作用した結果生じた状態 $\Phi(B)$ である。基底状態から $\Phi(B)$ への電子励起の強度は弱く蛍光寿命は 1000 ns 程度で非常に長い。励起状態のダイナミクスはこれらの二つの状態のエネルギーの大小関係に依存する。典型的な CCAAs について S_1, S_2 状態の分析を行うとアントラセンやテトラセンなどの直線状の CCAAs(LinearCCAAs)とフェナントレンやクリセンなどのジグザグ状の CCAAs(ZigzagCCAAs)とで異なる性質を示すことが分かった。

すべての LinearCCAAs は D_{2h} 点群に属する。 $\Phi(A)$ の対称種は B_{2u} で表される。 ${}^1B_{2u} \leftarrow S_0 {}^1A_g$ 遷移は許容で分子短軸 (y 軸) に沿って強い遷移モーメントをもつ。 $\Phi(B)$ の対称種は B_{3u} で表される。 ${}^1B_{3u} \leftarrow S_0 {}^1A_g$ 遷移も許容で分子長軸 (x 軸) に沿って弱い遷移モーメントをもつ。これらの状態のエネルギー間隔は狭く蛍光寿命や量子収量は S_1 状態となるものに依存する。この事情は LinearCCAAs とは対称性の異なる ZigzagCCAAs にも同様である。

図 1 に CCAAs の $\Phi(A)$ 、 $\Phi(B)$ 状態の励起エネルギーをプロットした図を示す。ナフタレンの S_1 状態は $\Phi(B)$ でありこれよりも 3890 cm^{-1} だけ高いエネルギーに $\Phi(A)$ が位置する。LinearCCAAs ではベンゼン環の数 n が増えるとともに $\Phi(A)$ のエネルギーが大きく減少しアントラセン、テトラセンでは $\Phi(A)$ と $\Phi(B)$ が逆転して S_1 状態は $\Phi(A)$ となる。これに対してフェナントレン、クリセンでは二つの状態のエネルギーは n とともに減少するが S_1 状態は $\Phi(B)$ のままである。

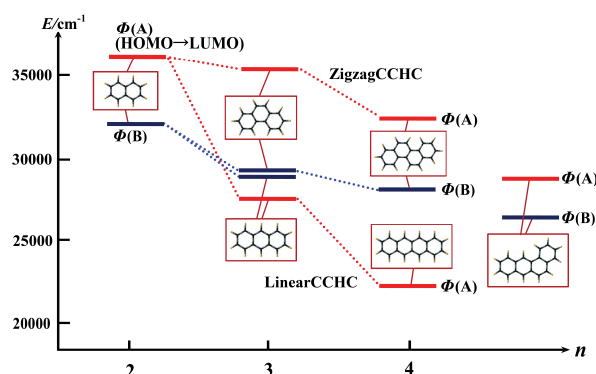


図 1. CCAAs の $\Phi(A)$ 、 $\Phi(B)$ 状態の励起エネルギー

$\phi(A)$ と $\phi(B)$ は π 軌道間の電子励起により生じる状態であるから励起エネルギーを予測するために π 軌道のエネルギーを見積もることが重要である。このためにもっとも単純なモデルであるヒュッケル近似を行った。図2に計算結果を示す。 $\phi(A)$ のエネルギーは HOMO - LUMO のエネルギー差で表される。分子が大きくなるほど $\phi(A)$ のエネルギーは減少していき特に LinearCCAH で減少量が多い。ヒュッケル近似で得られる $\phi(A)$ のエネルギーの変化の様子は実験値とよく合っている。ZigzagCCAH の HOMO - HOMO-1 及び LUMO - LUMO+1 の間隔は狭く $\phi(A)$ と $\phi(B)$ のエネルギー差が小さいので二つの $\phi(B)$ 状態間の相互作用により $\phi(B)$ は安定化して $\phi(A)$ よりも低エネルギーになると考えられる。このようにヒュッケル近似で大まかな予測ができる。また GAUSSIAN09 を用いて理論計算を行い励起エネルギーを求めた。TDDFT(CAM-B3LYP)/6-31G の計算で得られる CCAH の $\phi(B)$ のエネルギーは実験値よりもかなり高かった。CCAH の S_1, S_2 状態のエネルギーを決める要因を明らかにするためにより高いレベルの計算を行うことが必要である。

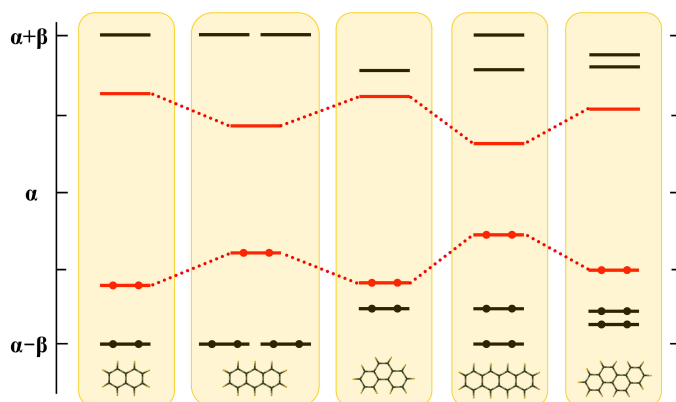


図2. ヒュッケル近似による CCAH の π 軌道エネルギー

CCAH の無輻射遷移の速度はかなり速い。El-sayed 則より ISC は禁制であるから無輻射遷移は内部転換によって起こると考えられる。蛍光寿命は LinearCCAH の S_1 状態の振動準位に強く依存している。テトラセンのゼロ点振動準位の蛍光寿命は他の振動準位よりもかなり短かった。 $S_1^1B_{2u}$ のゼロ点振動準位に対して $S_0^1A_g$ の b_{2u} 振動が内部転換に大きく寄与すると考えられる。 10^1 振動準位の蛍光寿命もまた短い。 ν_{10} 振動は外側の C-H 変角振動であるから非断熱フランクコンドン因子が大きいと考えられる。この振動に対し内部転換で寄与する S_0 状態の振動は ν_{66} (b_{2u}) であると考えられる。これらの振動は原子の動きは似ているが位相が異なっている。一方 ZigzagCCAH では蛍光寿命は振動準位にはほとんど依存していなかった。これらの内部転換の振動準位に対する選択性は D_{2h} 分子の $\phi(A)$ 状態によく現れると考えられる。なぜなら D_{2h} 分子は x 軸と y 軸の対称性が完全に独立であるから振動の選択性がよく現れ、また $\phi(A)$ は一つの電子励起配置で表されるため選択性が分散されないからである。

次に対称性の下がったベンゾ[a]アントラセンについて分析を行った。ベンゾ[a]アントラセンの S_1 状態は S_2 状態よりも強度が弱かった。理論計算の結果では S_1, S_2 状態ともに $\phi(A)$ 、 $\phi(B)$ が混ざっていたが、CCAH では強度が強い状態が $\phi(A)$ 、強度が弱い状態が $\phi(B)$ となる傾向があるので S_1 状態を $\phi(B)$ 、 S_2 状態を $\phi(A)$ と帰属した。蛍光励起スペクトルに現れたピークを振動モードへ帰属すると多くの高波数にあるピークを結合音に帰属できた。 S_1 状態の 0_0^0 バンドの寿命は 106 ns となりテトラセンの 22 ns やクリセンの 76 ns よりも長かった。回転線は a-type と b-type が混ざったような形状をしていた。今後は遷移モーメントの方向と分子構造を定めるために回転を分離した高分解能スペクトルの測定と解析が望まれる。