

1,2-ベンゾアントラセンの電子励起状態

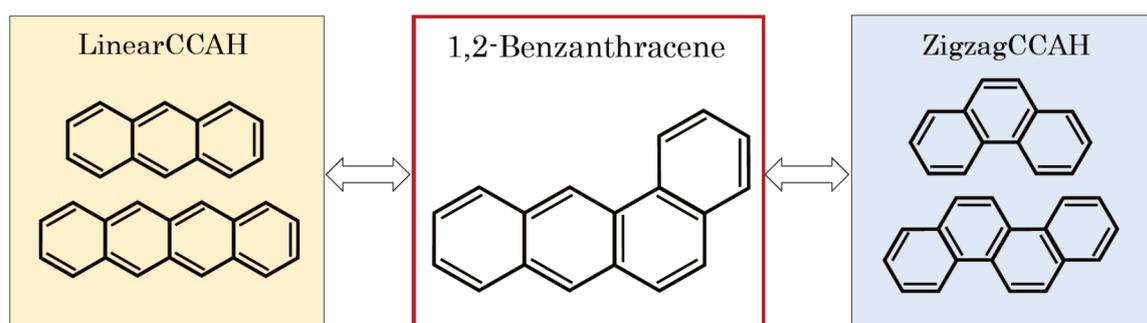
(京都大院理^a) ○鹿取俊治^a・国重沙知^a・川畑愛^a・馬場正昭^a

Electronic Excited States of 1,2-Benzanthracene

(Kyoto Univ.^a) Toshiharu Katori^a, Sachi Kunishige^a, Megumi Kawabata^a, Masaaki Baba^a

1,2-benzanthracene consists of 4 phenyl rings and belongs to C_s symmetry which is the lowest symmetry in probable symmetries for planer PAHs. We observed a fluorescence excitation spectrum and a dispersed fluorescence spectrum of 1,2-benzanthracene in a supersonic jet. All $\pi\pi^*$ transitions belong to allowed A' symmetry and have transition moments along the molecular plane. $S_1 A' \leftarrow S_0 A' 0_0^0$ band indicates considerably strong peak at 26530 cm^{-1} . Many vibronic bands are observed and vibronic bands with excess energies below 1600 cm^{-1} are weaker than 0_0^0 band. We assigned them by theoretical calculations. We also calculated the S_1 and S_2 states of 1,2-benzanthracene and compared them to those of tetracene and chrysene. The properties of the electronic excited states of them are clearly different.

【序】多環芳香族炭化水素(PAH)の電子励起状態の性質は分子によって大きく異なる。それらを体系的に理解するために様々な試みがなされてきた。我々も様々なPAHsを対象に研究を行ってきており、特に非常に単純な分子骨格を持つ側辺縮合炭化水素(cata-condensed aromatic hydrocarbon; CCAH)に関して、分子同士がある系列をなしていることがわかった。それは直線型のアントラセンやテトラセンなどが属する LinearCCA H とジグザグ型のフェナントレンやクリセンなどが属する ZigzagCCA H である。この2つの分類の電子励起状態は完全に区別されていて、LinearCCA H の S_1 状態は $\Phi(A)$ 状態(HOMO \rightarrow LUMO)であり、ZigzagCCA H の S_1 状態は $\Phi(B)$ 状態(HOMO-1 \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow LUMO+1)である。このため LinearCCA H と ZigzagCCA H で電子励起エネルギー、振動子強度、蛍光寿命などの性質は大きく異なる。今回はこれらの分類の中間構造をもつ 1,2-ベンゾアントラセンを対象分子として分子骨格の違いから生じる電子励起状態の変化を考察する。



【実験】1,2-ベンゾアントラセンを熱して気化させ He ガスと混合させ、パルスノズルを通して高真空チャンバー内へ断熱膨張させた。生成した超音速ジェットと直角に交わるようにパルスレーザーを照射して分子を励起させた。光源はエキシマレーザー(Coherent, Compex Pro 110, $\Delta t = 5 \text{ ns}$, 308 nm , 200 mJ)でポンプした色素レーザー(Lambda Physik, LPD3000, $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$)を用いた。

励起分子からの蛍光はガラスカラーフィルターに通した後、2枚のレンズを用いて光電子増倍管に集光した。光電子増倍管による電流信号出力を前置増幅器で増幅させボックスカー積分器で記録して蛍光強度を観測した。励起光の波長を掃引して波長とともに変化する蛍光強度を観測して蛍光励起スペクトルを得た。励起光の絶対波数は水銀ランプとモノクロメーターを用いて $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ の精度で校正した。

【結果】図1にジェット分光により得られた1,2-ベンゾアントラセンの $S_1 A' \leftarrow S_0 A'$ 遷移と $S_2 A' \leftarrow S_0 A'$ 遷移の蛍光励起スペクトルを示す。26530 cm^{-1} の位置に強い 0_0^0 バンドが現れ、 0_0^0 バンドから $0_0^0 + 1600 \text{ cm}^{-1}$ まで比較的小さい振電バンドが出現した。 0_0^0 バンドより 2401 cm^{-1} 高い位置に $S_2 A' \leftarrow S_0 A'$ の広いバンドの極大が現れ、 S_1, S_2 状態間のエネルギーギャップが非常に小さいことがわかった。GAUSSIAN09 で SAC-CI/6-31G(d,p) のエネルギー計算を実行すると S_1 状態は $\Phi(A)$ と $\Phi(B)$ 状態がほぼ半分ずつ混ざった電子状態であるとわかった(図2)。これまでの研究[2]により LinearCCAH の S_1 状態は $\Phi(A)$ で強度は強いが、ZigzagCCAH の S_1 状態は $\Phi(B)$ で強度は非常に弱いことが判明した。したがって1,2-ベンゾアントラセンの S_1 状態は LinearCCAH と ZigzagCCAH の中間の電子配置であり、 0_0^0 バンドの強い遷移強度は LinearCCAH の $\Phi(A)$ の遷移強度に由来すると考えられる。実際 $\Phi(60)$ (HOMO) と $\Phi(61)$ (LUMO) の分子軌道はアントラセンの $\Phi(47)$ B_{3g} (HOMO) と $\Phi(48)$ B_{1u} (LUMO) の分子軌道の特徴[3]とそれぞれ非常によく一致しており、アントラセンと同様に強い遷移強度となることは理解できる。

1,2-ベンゾアントラセンの S_1 状態の 0_0^0 バンドの蛍光寿命は 104 ns であり他の振電バンドでもほとんど変わらなかった。このように振動選択性が現れないのはクリセンでも同様であり以下のように説明できる。クリセンの S_1 状態は $\Phi(B)$ であり4つの軌道と2つの電子配置を含んでいる。関係する電子状態の数とともに振動選択性も分散されて平均化していく。また分子の対称性が低いので基準振動の対称性も低くなり分子面内の原子核の動きが x, y 軸に関して直交でなくなる。よって各々の振動モードの IC の速度に差がみられなくなる。したがってクリセンの振電バンドの蛍光寿命には振動選択性が現れなかったと考えられる。1,2-ベンゾアントラセンについても S_1 状態が $\Phi(B)$ だけでなく $\Phi(A)$ も含むことと分子がさらに対称性の低い C_s 点群に属することから振動選択性が現れないのは理解できる。この結果は振動選択性が D_{2h} 点群に属する分子の $\Phi(A)$ 状態に現れる可能性が高いという理論と矛盾しない。

今後は1,2-ベンゾアントラセンの回転を分離した超高分解能スペクトルの測定を行い、正確な回転定数を決定して理論計算と組み合わせて電子基底状態、励起状態の分子構造を解明したいと考えている。

【文献】

- [1] N. A. Borisevich, G. G. Dyachenko, V. A. Petukhov, et al, Optics and Spectroscopy, 110, 5, 686–693(2011)
 [2] M. Baba, T. Katori, M. Kawabata, S. Kunishige, T. Yamanaka, J. Chem. Phys. A, 117, 13524-13530(2013)
 [3] M. Baba, M. Saitoh, K. Taguma, et al, J. Chem. Phys. 130, 134315/1-9(2009)

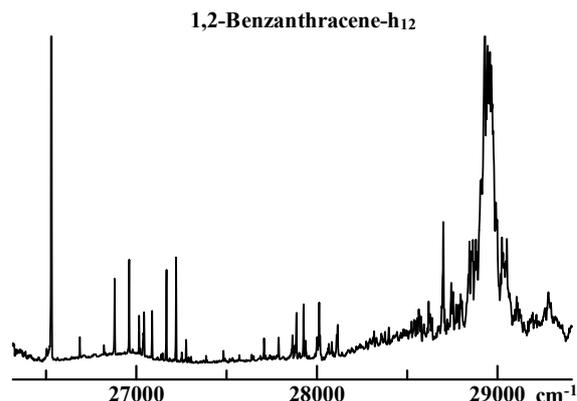


図1. 1,2-ベンゾアントラセンの $S_1 A' \leftarrow S_0 A'$ 遷移の蛍光励起スペクトル

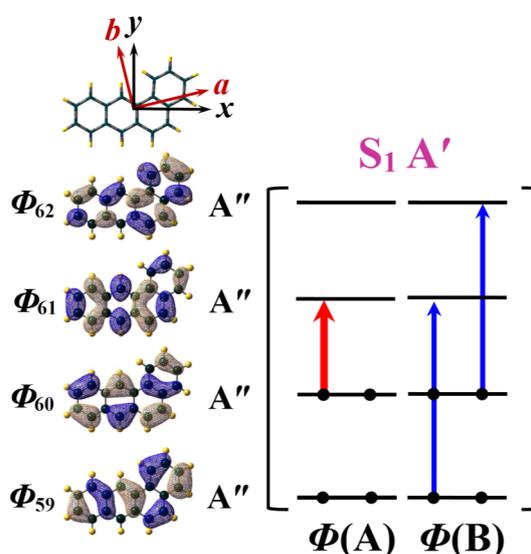


図2. 1,2-ベンゾアントラセンの π 軌道と S_1 状態