

2P030

孤立気相中における 1-アザカルバゾール 2 量体の 弱結合エキシトン相互作用

(九大院理¹, 愛教大理²) ○塩月瑠子¹, 迫田憲治¹, 後藤啓太², 日野和之², 関谷博¹

【序論】電子励起状態におけるエキシトン相互作用は、分子集合体の電子励起状態の性質を理解する上で極めて重要である。従来のエキシトン相互作用の研究は、主に分子が重なり合った(スタックした)構造を持つ分子クラスターを対象としてきた。最近、7-アザインドール 2 量体のように、2 つの分子間水素結合によって平面構造を形成する分子クラスターを対象としたエキシトン相互作用に関する研究が報告されている[1]。スタックした構造に比べ、平面構造を持つ分子クラスターにおけるエキシトン相互作用は小さいことが予想されることから、両構造の励起状態ダイナミクスはかなり異なることが予想される。しかしながら、平面構造を持つ分子クラスターのエキシトン相互作用に関する研究例は少なく、そのダイナミクスには未解明な部分が多い。そこで本研究では、孤立気相中で平面構造を形成する1-アザカルバゾール2量体(1AC₂)、及び重水素置換された 1AC₂の蛍光励起(FE)スペクトル、及び分散蛍光(DF)スペクトルを測定することによって、1AC₂のエキシトン相互作用に関して詳細に調査した。

【実験・計算】超音速ジェット冷却された 1AC₂の FE スペクトル、DF スペクトルを測定した。また重水をノズルハウジング内に滴下し、1AC の重水素置換体を得た。以下、重水素置換されていない 1AC₂を 1AC₂-hh, 1AC₂の 2 つの NH 基のうち 1 つが重水素置換された 1AC₂を 1AC₂-hd, 2 つとも重水素置換された 1AC₂を 1AC₂-ddとする。これらの重水素置換体についても FE 及び DF スペクトルを測定した。また、量子化学計算(CIS/6-31+G**)を行い、1AC₂を構成しているモノマーユニットの遷移モーメント、及び 1AC₂のエキシトン相互作用の大きさを見積もった。

【結果・考察】

(I)計算結果

エキシトン相互作用 V_{AB} の(正負まで考慮した)大きさは、電子励起状態の性質を決定付ける非常に重要な情報である。本研究のようにモノマーユニット間で電子波動関数の重なりが少ない場合、 V_{AB} は式(1)で表される擬クーロン相互作用で近似される。

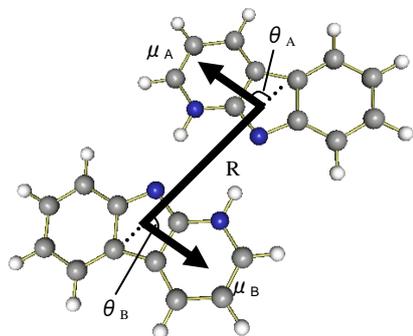


Fig.1 1AC₂の遷移モーメント

$$V_{AB} = -\frac{\mu_a \mu_a}{4\pi\epsilon_0 R^3} (2\cos\theta_A \cos\theta_B - \sin\theta_A \sin\theta_B \cos\varphi) \quad (1)$$

$$|\mu| = 1.19 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-1}$$

$$R = 6.25 \text{ \AA}$$

$$\theta_A = 76.6^\circ, \theta_B = 103.4^\circ, \varphi = 180^\circ$$

量子化学計算によって求めたパラメーター (Fig. 1) を基に擬クーロン相互作用を求めると、 $V_{AB} = -210 \text{ cm}^{-1}$ となった。

(II) 実験結果

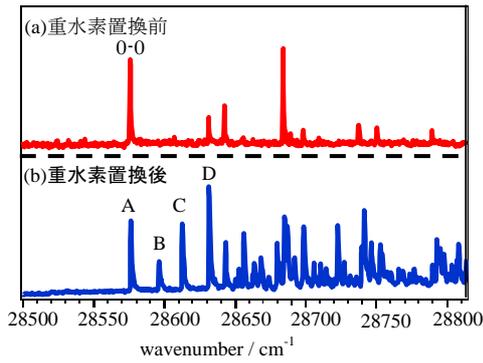


Fig. 2 重水素置換前後の1AC₂のFEスペクトル

重水素置換前後の1AC₂のFEスペクトルをFig. 2(a), (b)に示す。重水素置換することによって、1AC₂-hhのオリジン(A)の近傍に、新たに3本の顕著なバンド(B,C,D)が観測された。7-アザインドール2量体のFEスペクトル[1]との比較から、Fig. 2(a), (b)に観測されたバンドを、A: 1AC₂-hh, B: 1AC₂-h*d, C: 1AC₂-hd*, D: 1AC₂-ddのオリジンバンドに帰属した。これらの帰属をもとに、1AC₂のエキシトン相互作用がstrong coupling caseとweak coupling caseのどちららに属するかについて考察した。

(i) strong coupling case: 1AC₂は電子励起状態において、式(2)で示されるstrong coupling caseのエキシトン状態を形成しているとする。

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi'_a \phi'_b \pm \phi_a \phi'_b] \chi'_a \chi'_b \quad (2)$$

重水素置換によって変化するのは振動波動関数の部分であり、電子状態は影響を受けない。つまり電子遷移に対して、1AC₂-hh, 1AC₂-hd, 1AC₂-ddのいずれのダイマーも電子状態はC_{2h}点群に属し、エキシトン相互作用によって分裂した2準位の対称性はA_g, B_uとなっている。いずれのダイマーにおいても、Ψ₊への遷移(1A_g←1A_g)は禁制となり、オリジン付近には、1AC₂-hh, 1AC₂-hd, 及び1AC₂-ddに対応したΨ₋への遷移(1B_u←1A_g)である3本のバンドが観測されると考えられる。しかしながら、strong coupling caseを仮定した場合、Fig.2(b)に観測されている1AC₂-hdのオリジンバンド(B,C)の分裂を説明出来ない。

(ii) weak coupling case: 次に電子励起状態において、式(3)で示されるweak coupling caseのエキシトン状態を形成しているとする。

$$\Psi_{\pm} = C_1 \phi'_a \phi'_b \chi'_a \chi'_b \pm C_2 \phi_a \phi'_b \chi_a \chi'_b \quad (3)$$

励起状態の波動関数は、振電状態の線形結合で表される。ホモ置換体(1AC₂-hh, 1AC₂-dd)は、式(3)の係数C₁, C₂がともに1/√2となるため、電子基底状態からΨ_±状態への遷移モーメントを計算すると、Ψ₋への遷移のみが許容となる。よって、FEスペクトルのオリジン近傍には、1AC₂-hh, 及び1AC₂-ddに対応するオリジンバンドがそれぞれ1本観測されることが予想される。一方、ヘテロ置換体(1AC₂-hd)のゼロ次振電状態のエネルギーは、重水素が導入されているモノマーユニットと導入されていないモノマーユニットで異なる。よって、式(3)の係数は、C₁≠C₂となる。この場合、電子基底状態からΨ_±状態への遷移モーメントを計算すると、どちらへの遷移も許容になることから、FEスペクトルのオリジン近傍には、1AC₂-hdに対応する2本のオリジンバンドが観測されることが予想される。実際に観測されたFEスペクトル(Fig. 2(b))において、1AC₂-hdに対応する2本のオリジンバンド(B,C)が観測されていることから、孤立気相中の1AC₂の励起状態におけるエキシトン相互作用は、weak coupling caseに分類されると結論した。また、局所励起状態1AC₂-h*d, 1AC₂-hd*間にエキシトン相互作用が生じていない場合、NH基を有しているモノマーユニットとND基を有しているモノマーユニットが励起された場合、両者は同程度の遷移強度を示すと考えられる[1]。しかしながら、Fig. 2(b)において、1AC₂-hdのオリジンバンドは、低波数側(B)に比べ、高波数側(C)の方が強く観測されている。このことは、局所励起状態1AC₂-h*d, 1AC₂-hd*は、重水素置換の影響で縮重が解けているが、2つの状態間に負のエキシトン相互作用V_{AB}が存在する、即ち、Ψ₊状態がΨ₋状態よりエネルギー的に安定となることを示しており、量子化学計算の結果とも一致する。

【参考文献】 1. K. Sakota, H. Sekiya, *J. Chem. Phys. A.*, **109**, 2718, (2005)