

4P022

側辺縮合環式炭化水素の電子励起状態と励起状態ダイナミクス

(京都大学*, 分子科学研究所**) ○鹿取俊治*, 川畑愛*, 馬場正昭*, 国重沙知*, 山中孝弥**

Electronic excited states and excited state dynamics of cata-condensed hydrocarbons

(Kyoto Univ.*, Institute for Molecular Science**) ○Toshiharu Katori*, Megumi Kawabata*, Masaaki Baba*, Sachi Kunishige*, Takaya Yamanaka**

1. 序論

多環芳香族炭化水素(PAHs)の電子励起状態の特質は個々に異なっておりどの分子も独特である。単純な理論によってそれらを体系的に理解する試みがいくつかなされている。次の二つの電子励起状態を見分けることは非常に重要である。一つ目は $\Phi(A)$ と表されるHOMO \rightarrow LUMO一電子励起による電子励起状態である。 $\Phi(A) \leftarrow S_0$ 遷移はかなり強く $\Phi(A) \rightarrow S_0$ の放射寿命は短い。二つ目のHOMO-1 \rightarrow LUMOとHOMO \rightarrow LUMO+1の電子励起は $\Phi(B)$ と表される。 $\Phi(B) \leftarrow S_0$ 遷移は非常に弱く $\Phi(B) \rightarrow S_0$ 放射寿命はかなり長い。図1に例としてテトラセンの S_1 、 S_2 状態を示す。

アントラセンやテトラセンのような直線型側辺縮合環式炭化水素(LinearCCHC)とフェナントレンやクリセンのようなジグザグ型側辺縮合環式炭化水素(ZigzagCCHC)の二つの分類の S_1 と S_2 状態について分析する。

2. 実験

テトラセン、クリセン-h₁₂そしてクリセン-d₁₂の蒸気をHe気体と混合し、混合気体をノズルを通して高真空室の中へ断熱的に膨張させた。このようにして作った超音速ジェットをパルスのレーザー光と直角に交わるようにした。蛍光励起スペクトルをレーザー光の波長と蛍光強度の変化を記録することで測定した。

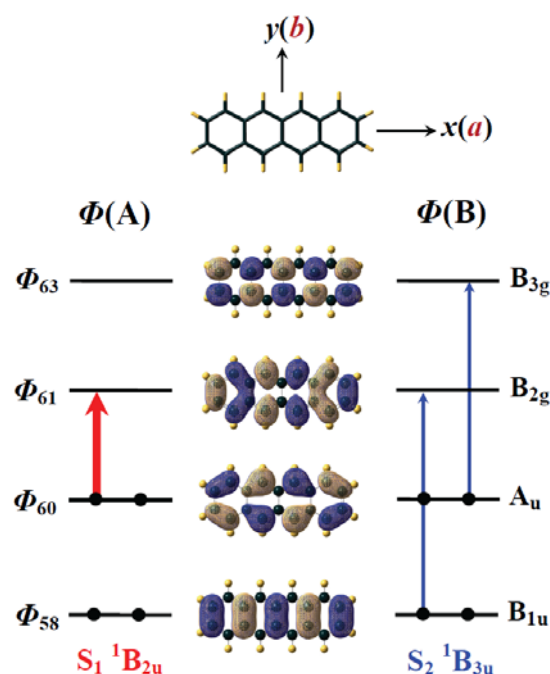


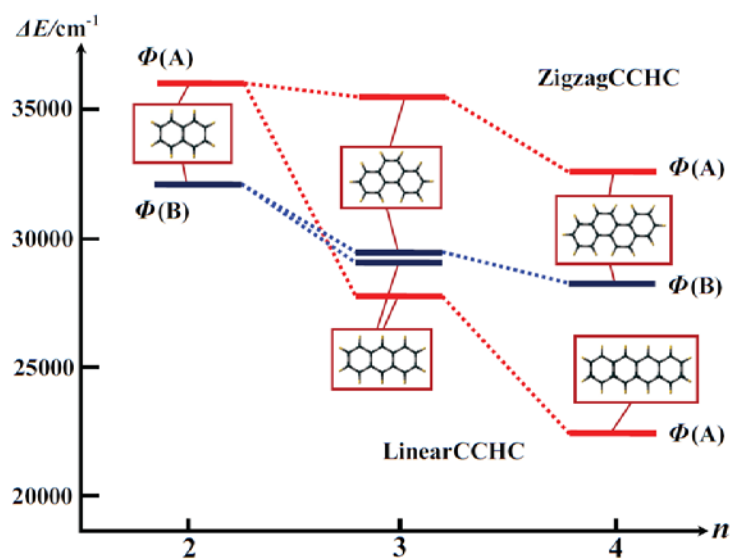
図1 テトラセンの S_1 、 S_2 状態

3. 結果・考察

側辺縮合環式炭化水素の $\Phi(A)$ と $\Phi(B)$ の励起エネルギーには体系的な傾向がある。図2に超音速ジェットの蛍光励起スペクトルによって決められた 0^0 バンドの遷移波数を示す。ナフタレンの S_1 状態は $\Phi(B)$ であり S_2 $\Phi(A)$ (HOMO \rightarrow LUMO) はこれよりも 3890 cm^{-1} 高い。LinearCCHC に対してベンゼン環の数(n)が増えるにつれて $\Phi(A)$ のエネルギーは下がる。アントラセンとテトラセンではこれら2つの励起状態の相対的なエネルギーは反転して S_1 状態は $\Phi(A)$ となる。一方 ZigzagCCHC に対して両状態の励起エネルギーは n とともに減少するがフェナントレンとクリセンの S_1 状態は $\Phi(B)$ のままである。 $\Phi(A)$ S_2 状態は $\Phi(B)$ S_1 状態よりも 4000 cm^{-1} 以上高い。

π 軌道のエネルギーを見積もるために最も簡単なモデルの一つのヒュッケル近似の計算を行った。 $\Phi(A)$ のエネルギーはHOMOとLUMOのエネルギー差で与えられ n が増加するとともに減少する。ZigzagCCHCのHOMO-LUMOエネルギーギャップはLinearCCHCよりもかなり大きいことは注目すべきである。ZigzagCCHCでは $\Phi(B)$ の励起エネルギーは $\Phi(A)$ に近く $\Phi(B)$ の2つの状態が相互作用することで $\Phi(A)$ のエネルギーよりも小さくなるのが可能になる。

図2 LinearCCHC と ZigzagCCHC のベンゼン環の数 n と励起エネルギー ΔE の関係図



4. 要約

4つの環をもつ分子の LinearCCHC と ZigzagCCHC であるテトラセンとクリセンの蛍光励起スペクトルをジェッ

ト冷却下で測定し S_1 状態を 0^0 バンドの回転線と蛍光寿命によって確かめた。アントラセンとテトラセンのような LinearCCHC の S_1 状態は $\Phi(A)$ と表記される HOMO \rightarrow LUMO の一つの電子遷移によって表される。対照的にフェナントレンとクリセンのような ZigzagCCHC の S_1 状態は $\Phi(B)$ と表記される HOMO-1 \rightarrow LUMO と HOMO \rightarrow LUMO+1 の二つの遷移によって表される状態のうちの一つである。これらの実験結果は単純な計算のヒュッケル近似によって理解できる。LinearCCHC について蛍光寿命は S_1 状態の振動準位に強く依存する。これは S_0 状態へのモード選択的な無輻射の IC のためであり D_{2h} 分子の S_1 $\Phi(A)$ 状態によくみられる。