

Azaphenanthrene化合物群の電子物性に関する理論的研究

熊本大院自然

○濱本信次, 山下里佳, 藤本齊

Theoretical study on electronic properties of azaphenanthrene compounds

○Nobutsugu Hamamoto, Rika Yamashita, Hitoshi Fujimoto

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

【Abstract】 The introduction of a hetero atom into polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) may cause changes in physical properties. Azaphenanthrene compounds ($C_{11}H_9N$), where a carbone atom of phenanthrene is replaced by a nitrogen atom, show different electronic properties depending on the position of nitrogen atom. Several works have been reported physical properties of these compounds individually; however, there still lack in information on their electronic structures in order to understand similarities and differences of physical properties among them. In this study, we examined the electronic properties of these compounds in detail and systematically using the density functional theory.

【序】 多環芳香族炭化水素 (PAHs) の電子物性は benzene 環の縮環の仕方によって大きく異なっており、その中で phenanthrene (**Phen**) は 3 つの benzene 環がオルト縮環した化合物で、これまで実験及び理論両面において多くの報告がなされている化合物の 1 つである。**Phen** 中の炭素原子の 1 つを窒素原子に置換した含窒素化合物は 5 種類存在し、

それらは **Phen** と、あるいは互いに物性が異なる。これらの電子状態の詳細な検討は、基礎物性の理解や応用の観点において非常に重要である。本研究では、**Phen** と azaphenanthrene 化合物群(**Fig. 1**)の電子物性に着目し、計算化学的手法を用いて実験結果と比較検証し、詳細かつ系統的に精査することを目的とした。

【方法 (実験・理論)】 計算は Gaussian09 及び Gaussian16 プログラムを使用した。全ての構造最適化及び振動計算には密度汎関数理論(DFT)法を用い、励起状態計算に時間依存 DFT(TD-DFT)法を適用した。汎関数には B3PW91 を用い、基底関数には 6-311+G(d)を用いた。Conductor-like polarizable continuum model (CPCM)法を用いて励起エネルギーに対する溶媒の影響を考慮した。

【結果・考察】 **Phen** は C_{2v} 対称性、azaphenanthrene 化合物群は C_s 対称性の基で構造最適化を行った。PAHs における低エネルギーの 2 つの(π, π^*)励起状態はしばしば着目される[1, 2]。Platt の表記で HOMO→LUMO の一電子励起で生じる励起状態は L_a 、HOMO→LUMO+1 と HOMO-1→LUMO の 2 つの 1 電子励起状態が相互作用して生じる励起状態は L_b と名付けられている。Zigzag 型 PAHs の S_1 励起状態は L_b で表せるこ

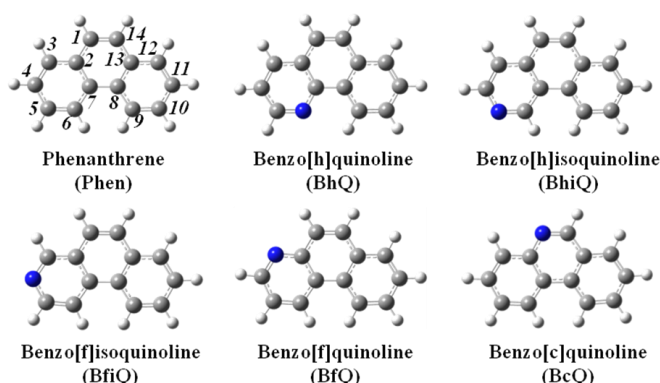


Fig. 1. Optimized structures of phenanthrene and azaphenanthrene compounds.

とが報告されており[1]、**Phen** も例外ではない。**BhQ** の S_1 励起状態は TD-DFT 計算から L_b と帰属され、一般的な Zigzag 型 PAH と一致する。対して、**BhQ** の S_1 励起状態は L_a と帰属されている[2]。このように窒素原子の導入位置で S_1 状態の性質が変わることが分かる。**BhQ** の HOMO-LUMO ギャップに着目すると、**Phen** のものよりギャップが小さくなっていることが分かった。このことから、**Phen** の第二励起(S_2)状態であった L_a が **BhQ** では低エネルギー側にシフトし、最低励起状態の性質が変化したと考えられる。対して、**BhQ** では HOMO-LUMO ギャップが **Phen** より大きいことから、窒素原子が導入されたにも関わらず、 S_1 状態の性質が変化しなかったものと考えられる。

Phen と **BhQ** において、TD-DFT 法で得られた励起エネルギー及び実測した紫外可視吸収スペクトルを **Fig. 2** に示す。 S_1 状態への遷移における吸収及び S_1 状態からの蛍光スペクトルには振動構造が明瞭に観測されている。この振動構造について、Gauss 関数を用いて吸収スペクトルのスペクトル分離を行ったところ、**Phen** では、0-2 遷移の強度が最も強くなっている。これは、**Phen** の S_0 状態と S_1 状態のポテンシャルエネルギー曲線(PES)の極小点が大きく変位していることに起因していると考えられる。対して、**BhQ** は、0-0 遷移の強度が最も強くなっている。他の azaphenanthrene 化合物群についても同様の傾向が見えている。これは、窒素原子を導入すると、 S_0 状態と S_1 状態の分子構造の変化が小さくなる、つまり PES の極小点の変位が小さくなることを反映している。そこで、**Phen** と **BhQ** において、 S_0 と S_1 状態の最適化構造の結合長を比較した結果を **Fig. 3** に示す。その結果、**BhQ** において結合長の変化が小さくなった部分が存在しており、これは窒素原子の導入によってフロンティア軌道付近の分子軌道が変化したことによるものとされる結果を得た。その他の物質の電子物性及び詳細な検討に関しては当日報告する。

【参考文献】

- [1] Y. Kowaka *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 154301 (2012).
 [2] C. Harthcock *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **119**, 11997 (2015).

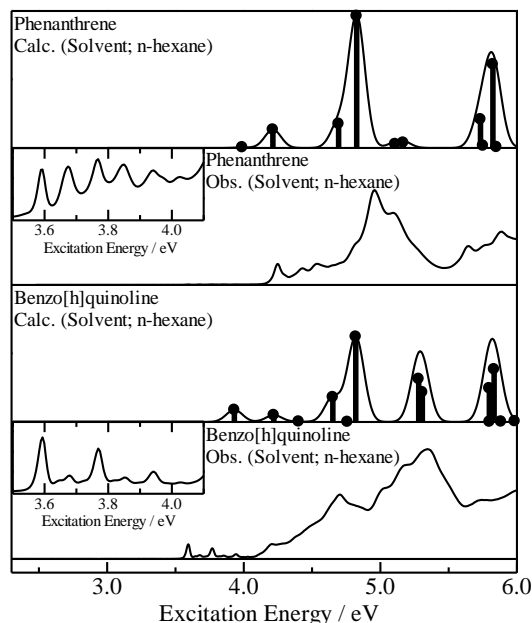


Fig. 2. Excited state of the phenanthrene and benzo[h]quinolin obtained by the TD-B3PW91 calculations.

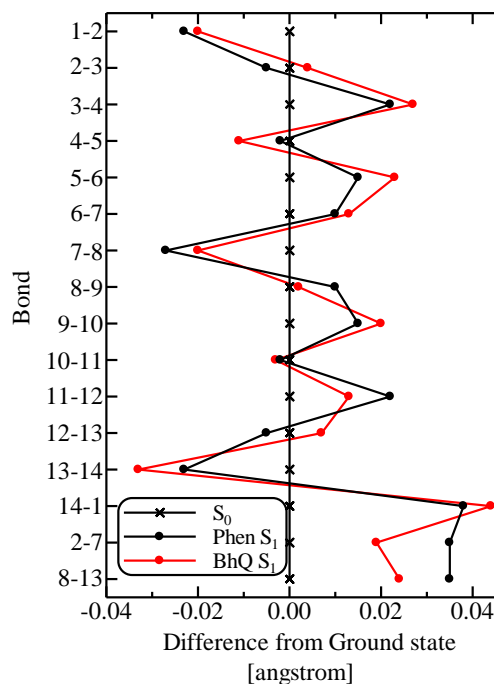


Fig. 3. Comparison of calculated bond lengths between S_0 and S_1 states for **Phen** and **BhQ**.