

## アントラセンの励起状態の磁化率と芳香族性

片岡 正浩

### Magnetic Susceptibility and Aromaticity in the Excited States of Anthracene

Masahiro KATAOKA

(Received November 21, 2007)

A numerical method for obtaining the change in energy due to a magnetic field of given strength is applied to calculations of  $\pi$ -electronic delocalization susceptibilities of the low-lying excited states of anthracene. It is found that the delocalization susceptibilities of the excited states of anthracene are quite different from that of the ground state. On the basis of the calculated results, the aromaticity of the excited states of anthracene is discussed.

**Key words** — anthracene; excited states; magnetic susceptibility; aromaticity; semiempirical MO method

磁化率は磁気的性質の重要な物理量のひとつである。特に平面共役炭化水素の磁気的性質を調べる際に London 磁化率,<sup>1)</sup>あるいは非局在化磁化率<sup>2)</sup>は重要である。最近, 芳香族性と非局在化磁化率に関する総説が報告されている。<sup>3)</sup>非局在化磁化率は芳香族性の指標のひとつとして, すなわち, 芳香族性の磁気的基準のひとつとして役立っている。<sup>4,5)</sup>しかし, 励起状態の磁化率やその芳香族性は調べられていない。以前にベンゼンおよびナフタレンの励起状態について調べた。<sup>6,7)</sup>本論文ではアントラセン ( $D_{2h}$ ) の低い励起状態の非局在化磁化率と芳香族性を取扱う。

アントラセンの励起状態の非局在化磁化率を調べるために Pariser-Parr-Pople (PPP) 型の SCF CI MO 法,<sup>8,9)</sup>結合次数-結合距離の関係式,<sup>8)</sup>gauge-invariant 原子軌道, および三上らのパラメーター<sup>2)</sup>を用いた。この方法は簡単であるが, 基底状態に対しては, 観測値と一致する結果を与える。<sup>2)</sup>また, 励起状態を得るために配置間相互作用法を用い, すべての一電子励起配置を考慮した。Frank-Condon 状態に限定した。芳香族性を議論するために軌道からの寄与のみを考え, スピンからの寄与は含めなかった。ここでは数値計算で非局在化磁化率 ( $K_\pi$ ) を求めた。<sup>10,11)</sup>小さい磁場  $H$  に対し,  $\pi$  電子エネルギーは  $\delta E$

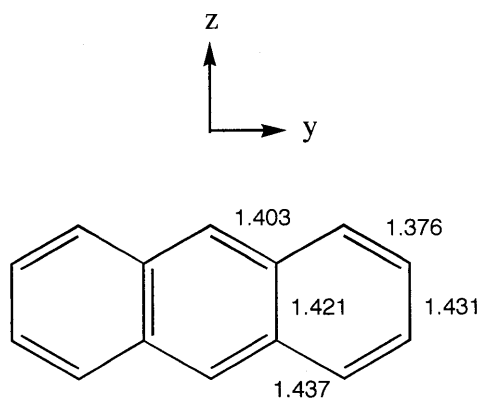


Fig. 1. Choice of axes in anthracene ( $D_{2h}$ ) and calculated C-C bond lengths (Å).  
The other bond lengths are given by use of  $C_2$  rotations.

$= E(H) - E(0) = -(1/2)K_{\pi}H^2$  のようにふるまう。従って、 $K_{\pi}$ は小さい  $H$  に対して、 $-2\delta E/H^2$  で求められる。

### 結果および考察

計算結果を Table 1 にまとめた。非局在化磁化率の計算値はベンゼンの基底状態の非局在化磁化率の計算値 ( $K_{\pi b}(S_0)$ ) の絶対値を単位として与えた。従って、Table 1 中では負の値は反磁性磁化率であり、正の値は常磁性磁化率である。比較のためにアントラセンの基底状態 ( $S_0$ ) の磁化率の計算値も示した。ベンゼンの基底状態の非局在化磁化率の計算値 ( $K_{\pi b}(S_0)$ ) は  $-30.62 \times 10^{-6} \text{ emu cm}^3/\text{mol}$  である。

Table 1 の値から、アントラセンの基底状態は反磁性である。基底状態の非局在化磁化率の計算値の大きさと励起状態の非局在化磁化率の計算値の大きさを比較して述べる。第一励起一重項状態 ( $S_1$ ) である  $B_{2u}$  状態は大きな常磁性磁化率を示すことがわかる。これに対し、 $B_{1u}$  である第二励起一重項状態 ( $S_2$ ) は大きな反磁性磁化率を示す。第三励起一重項状態 ( $S_3, B_{3g}$ ) は大きな常磁性である。第四励起一重項状態 ( $S_4, B_{3g}$ )、および第五励起一重項状態 ( $S_5, B_{2u}$ ) は  $S_3$  状態とほぼ縮退している。 $S_4$  状態は基底状態の非局在化磁化率の大きさと比較して小さな常磁性磁化率を持っている。また、 $S_5$  状態は基底状態と同じくらいの反磁性磁化率を示す。

Table 1 は、また、第一励起三重項状態 ( $T_1, {}^3B_{1u}$ ) が小さな常磁性磁化率を持つことを示す。

第二励起三重項状態 ( $T_2, {}^3B_{3g}$ ) は小さな反磁性磁化率を示す。第三励起三重項状態 ( $T_3, {}^3B_{1u}$ ) は小さい反磁性であると計算された。

各励起状態の主要な電子配置をまとめる。アントラセンは 14 個の  $\pi$  分子軌道  $\phi_k$  ( $k = 1 - 14$ ) を持つ。低いエネルギーを持つ分子軌道から番号をつける。番号が 1 から 7 ( $\phi_1 - \phi_7$ ) が占有軌道であり、8 から 14 ( $\phi_8 - \phi_{14}$ ) までは非占有軌道である。第一励起一重項状態 ( $S_1({}^1B_{2u})$ ) は  $\phi_7$  から  $\phi_9$  への一電子遷移配置と  $\phi_6$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置との 1 次結合が主要な電子配置である。 $S_2({}^1B_{1u})$  状態は  $\phi_7$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置が主要な電子配置である。 $S_3({}^1B_{3g})$  状態は  $\phi_7$  から  $\phi_{10}$  への一電子遷移配置と  $\phi_5$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置との 1 次結合が主要な電子配置である。 $S_4({}^1B_{3g})$  状態の主要な電子配置も  $\phi_7$  から  $\phi_{10}$  への一電子遷移配置と  $\phi_5$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置との 1 次結合である。 $S_5({}^1B_{2u})$  状態は  $S_1({}^1B_{2u})$  状態と同じく  $\phi_7$  から  $\phi_9$  への一電子遷移配置と  $\phi_6$  から  $\phi_8$  への一電子遷移配置との 1 次結合が主要な電子配置である。また、第一励起三重項状態 ( $T_1({}^3B_{1u})$ ) は  $\phi_7$  から  $\phi_8$  への一電子励起配置が主となる。 $T_2({}^3B_{3g})$  状態は  $\phi_7$  から  $\phi_{10}$  への一電子励起配置と  $\phi_5$  から  $\phi_8$  への一電子励起配置との 1 次結合が主要な電子配置である。 $T_3({}^3B_{1u})$  状態は  $\phi_7$  から  $\phi_{11}$  への一電子励起配置、 $\phi_5$  から  $\phi_{10}$  への一電子励起配置、および  $\phi_4$  から  $\phi_8$  への一電子励起配置との 1 次結合が主要な電子配置である。

基底状態および励起状態の非局在化磁化率の計算値に基き、芳香族性の磁氣的基準の観点から各状態の芳香族性を考察する。状態の非局在化磁化率が反磁性磁化率を示す場合、その状態は芳香族性であり、常磁性磁化率を示す場合、反芳香族性である。また、非局在化磁化率が小さい場合、その状態は非芳香族性である。Table 1 に示したように、アントラセンの基底状態の非局在化磁化率は、ベンゼンの基底状態の約 3 倍の非局在化磁化率を持ち、反磁性である。このことから、アントラセンの基底状態は芳香族性であるといえる。また、第一励起一重項状態  ${}^1B_{2u}(S_1)$  は大きな常磁性磁化率を示すので、こ

Table 1. Calculated Magnetic Susceptibilities ( $K_{\pi}$ )

State	Symmetry	$K_{\pi}/K_{\pi b}(S_0)$
$S_0$	$A_g$	-3.00
$S_1$	$B_{2u}$	72.8
$S_2$	$B_{1u}$	-77.0
$S_3$	$B_{3g}$	52.2
$S_4$	$B_{3g}$	0.87
$S_5$	$B_{2u}$	-2.91
$T_1$	$B_{1u}$	0.83
$T_2$	$B_{3g}$	-0.55
$T_3$	$B_{1u}$	-1.12

の励起状態は著しい反芳香族性であると予想される。この状態が大きい常磁性を示すのは磁場の存在下で、次に示す第二励起一重項状態  ${}^1B_{1u}(S2)$  と強く相互作用するからである。反対に第二励起一重項状態  ${}^1B_{1u}(S2)$  の磁化率は強い反磁性を示す。これは、磁場が存在することでこの状態が第一励起一重項状態  ${}^1B_{2u}(S1)$  と強く相互作用するからである。従って、この  ${}^1B_{1u}(S2)$  状態は大きな芳香族性を持つと考えられる。第一励起一重項状態  ${}^1B_{2u}(S1)$  と第二励起一重項状態  ${}^1B_{1u}(S2)$  は磁場を介在にして互いに作用しあい、それぞれ大きな常磁性と反磁性を獲得している。次に、 ${}^1B_{3g}(S3)$  状態は常磁性磁化率を持つので反芳香族性であると予想される。この状態が大きな常磁性を持つのは、磁場の存在下で第六励起一重項状態  ${}^1A_g(S6)$  と強く相互作用するためである。第四励起一重項状態  ${}^1B_{3g}(S4)$  は弱い常磁性磁化率を持つので弱い反芳香族性か、あるいは非芳香族性であると予想される。第五励起一重項状態  ${}^1B_{2u}(S5)$  は基底状態と同じ程度の反磁性磁化率を示すので芳香族性であると期待される。また、Table 1 によれば、第一励起三重項状態  ${}^3B_{1u}(T1)$  は基底状態の非局在化磁化率の大きさと比較して小さい常磁性磁化率を示すので、弱い反芳香族性か非芳香族性を持つと思われる。一方、 ${}^3B_{3g}(T2)$  状態は弱い芳香族性か非芳香族性であると予想される。この状態は弱い反磁性を示すからである。また、 ${}^3B_{1u}(T3)$  状態も小さな反磁性磁化率を持つことから弱い芳香族性を示すと考えられる。

以上のように本論文では、アントラセンの励起一重項状態と励起三重項状態の非局在化磁化率を計算した。アントラセンの励起状態の非局在化磁化率は基底状態の非局在化磁化率と大きく異なっていた。低い励起一重項状態 ( ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$ , および  ${}^1B_{3g}$ ) は大きな反磁性磁化率あるいは常磁性磁化率を持つことがわかった。また、第四励起一重項状態  ${}^1B_{3g}(S4)$  はかなり弱い常磁性磁化率であり、第五励起一重項状態  ${}^1B_{2u}(S5)$  は基底状態と同じ程度の反磁性磁化率である。一方、励起三重項状態 ( ${}^3B_{1u}(T1)$ ,  ${}^3B_{3g}(T2)$ , および  ${}^3B_{1u}(T3)$ ) は非局在化磁化率の絶対値が小さく、それぞれ常磁性、反磁性および反磁性を示すと期待される。結果に基いて励起状態の芳香族性を考慮した。ここで調べた低い励起一重項状態は著しい芳香族性あるいは反芳香族性を示すと考えられる。また、 ${}^1B_{3g}(S4)$  状態は弱い反芳香族性か、あるいは非芳香族性であると予想され、 ${}^1B_{2u}(S5)$  状態は芳香族性であると期待される。一方、励起三重項状態は弱い反芳香族性か弱い芳香族性、あるいは非芳香族性を示すと考えられる。

## REFERENCES

- 1) London F., *J. Phys. Radium*, **8**, 397-409 (1937).
- 2) Mikami Y, Miyai S., Nakajima T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 787-790 (1973).
- 3) Gomes J. A. N. F., Mallion R. B., *Chem. Rev.*, **101**, 1349-1383 (2001).
- 4) Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya., *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley-Interscience, New York (1994).
- 5) Aihara J., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5704-5706 (1981).
- 6) Kataoka M., *J. Chem. Res.*, **2004**, 573-574.
- 7) Kataoka M., *J. Tohoku Pharm. Univ.*, **52**, 149-151 (2005).
- 8) Kataoka M., Nakajima T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1986**, 1529-1532; Nakajima T., *Fortschr. Chem. Forsch.*, **32**, 1-42 (1972); Yamaguchi H., Nakajima T., Kunii T. L., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **12**, 349-359 (1968).
- 9) Pariser, R., Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **21**, 466-471 and 767-776 (1953); Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375-1385 (1953).
- 10) Davies D. W., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2081-2088 (1961).
- 11) Elser V., Haddon R. C., *Phys. Rev. A*, **36**, 4579-4584 (1987).