

分子・物質合成プラットフォームにおける利用成果

バッキーボウル分子のレーザー分光

^a京都大学理学研究科, ^b分子科学研究所 国重沙知^a, 東林修平^b

【目的】

バッキーボウル分子は、湾曲したお椀型の分子構造と平面から歪んだ π 骨格に由来する特異な性質を示す。本研究では、その典型分子であるスマネンとコラヌレンについて、分子構造と励起分子ダイナミクスの関連を解明する目的で電子遷移のスペクトルを観測し、量子化学理論計算の結果を基に、詳細な解析を行った。

【成果】

超音速ジェット中のコラヌレン分子について、けい光励起スペクトルを測定し、その振電構造を解析した。スマネン分子[1]と違って観測される振電バンドの数は少なく、分子骨格は固くて動きにくいことを示唆している。しかし、そのbowl-to-bowl反転反応はスマネンよりも速いことが実験で示されており、その機構を明らかにするために、平面分子のコロネンについて同様の研究を行った。図1は超音速ジェット中でのコロネン- h_{12} および- d_{12} のけい光励起スペクトルで、 e_{2g} 振動モードのバンドが強く観測されている。

特徴的なのは、ベンゼンやトリフェニレン- d_{12} で見出されたたけい光量子収率の急激な低下が、スマネンおよびコラヌレンでは見られなかったことである。これには重水素の効果が必要であると考え、重水素置換ベンゼンでも同様の研究を行った[2]。まだその機構を明らかにするには至っていないが、2重縮退の e 振動が鍵を握っていることは予想される。さらに、非平面の π 軌道をもつバッキーボウル分子でも無輻射遷移はさほど速くなく、今のところ基底状態と励起状態の構造変化が重要ではないかと考えている。

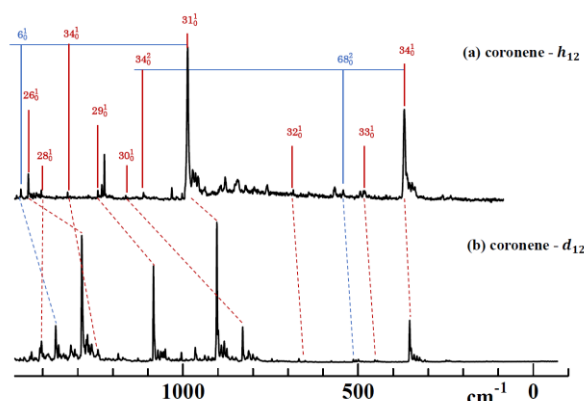


図1. (a)コロネン- h_{12} および(b)コロネン- d_{12} 分子のけい光励起スペクトル

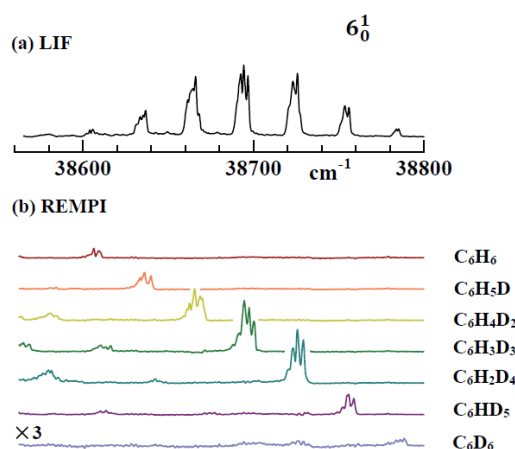


図2. 重水素置換ベンゼンの(a)けい光励起スペクトルと(b)質量選別REMPIスペクトル

[1] S. Kunishige, M. Kawabata, M. Baba, T. Yamanaka, Y. Morita, S. Higashibayashi, and H. Sakurai, *J. Chem. Phys.* **139**, 044313/1-8 (2013).

[2] S. Kunishige, T. Katori, M. Kawabata, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.* **143**, 244304/1-9 (2015).