

超音速ジェット分光によるコラヌレン分子の電子励起状態の研究

¹京都大院理, ²大阪大院工

○頭山裕美¹, 金岡歩美¹, 馬場正昭¹, 櫻井英博²

Electronic excited state of corannulene by supersonic jet spectroscopy

○Hiromi Tohyama¹, Ayumi Kanaoaka¹, Masaaki Baba¹, Hidehiro Sakurai²

¹Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

²Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】 Corannulene is one of the typical molecules of Bucky bowl, which is a polyaromatic hydrocarbon (PAH) with three-dimensional π conjugate system. We observed the fluorescence excitation spectrum in a supersonic jet and analyzed the observed vibronic bands. The prominent bands are assigned to the transition to the a_2 and e_1 vibrational levels in the 1S_1 1E_2 state. The rotational envelopes are approximately reproduced by Coriolis interaction of which the coupling constants are obtained by calculated normal coordinates. It is noted that the vibronic bands with large out-of-plane displacement are strongly observed in the spectrum.

【序】 多環芳香族炭化水素(PAH)にはバッキーボウル(Bucky bowl)と呼ばれる3次元 π 共役を持つ非常にユニークな形状をした分子がある。バッキーボウルはフラーレン分子(Bucky ball)の部分構造、あるいはカーボンナノチューブのキャップ構造に相当するお椀型共役化合物の総称で、スマネンとコラヌレンがその基本分子である。これらは5員環と6員環によって構成されており、お椀反転運動など面外振動に由来する特有の性質を示すと考えられる。特にここで取り上げるコラヌレン(図1)は自然界唯一の C_{5v} 対称性を持つPAHであり、対称性の取り扱いも含めてその電子励起状態の振動、回転構造を考察する。

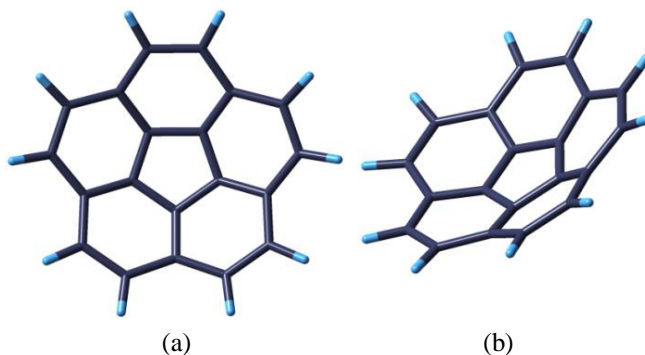


図1.(a)真上から(b)斜めから見たコラヌレンの分子構造

特にここで取り上げるコラヌレン(図1)は自然界唯一の C_{5v} 対称性を持つPAHであり、対称性の取り扱いも含めてその電子励起状態の振動、回転構造を考察する。

【方法 (実験・理論)】

エキシマパルスレーザー励起の色素レーザーを用いた。コラヌレンを熱して気化させ、Heガスと混合して高真空チャンバー内に噴射し断熱膨張させた。生成した超音速ジェットとレーザー光が直角に交差するように照射して分子を励起させた。始めにレーザー光の波長を連続掃引して、けい光励起スペクトルを測定した。励起光の絶対波数は $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ の精度である。コラヌレンの対称性は C_{5v} であり、 0_0^0 バンドが現れないため、次に一番強いバンド(372.438 nm)に波長を合わせて分散けい光スペクトルを測定した。

【結果・考察】

図2にジェット分光によって得られたコラヌレンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のけい光励起スペク

トルを示す。PAHの電子励起状態は分子によって大きく異なるが、スマネンとコラヌレンもそれぞれに特徴的なスペクトルが観測される。スマネンは $S_1^1A_1 \leftarrow S_0^1A_1$ 遷移が許容のため、紫外光スペクトルで 0_0^0 バンドが観測された。しかし、コラヌレンでは S_1 状態が A_2 か E_2 であると予測され、いずれにしても $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移は禁制のため 0_0^0 バンドは現れない。従って今回の実験で観測されたバンドは全て振電相互作用によるものであると考えられる。

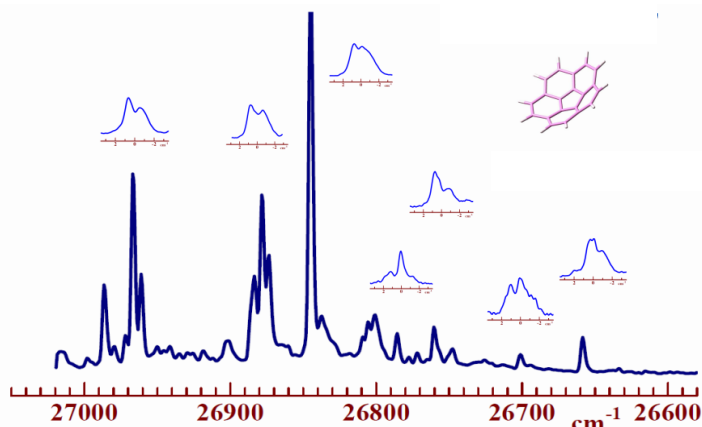


図2. コラヌレンの紫外光励起スペクトルと回転輪郭

TD-DFT(CAM-B3LYP)/6-31G(d,p)で励起状態を計算したところ、 S_1 の表現は A_2 であった。 A_2 電子状態は $S_0^1A_1$ からの遷移が許容な 1A_1 または 1E_1 状態と振電相互作用して a_2, e_1 振動のときにきに強度を持つ。しかし計算結果から予想される波数にバンドは現れていなかった。一方、 S_1 状態の表現が E_2 であると仮定すると e_1, e_2 振動が強度を持ち、この仮定の下に帰属を行うと概ね帰属することができた。さらに $S_1^1E_2$ の電子状態は SAC-CI/6-31G(d,p) の計算結果とも一致した。また、エネルギーが縮退している e_1, e_2 振動はコリオリ相互作用によって各バンドが分裂する。コリオリ相互作用の大きさを示すコリオリ係数は各基準振動座標から計算することができ、計算結果と実験で観測された回転輪郭とを比較したところ概ね一致した。このことから電子励起状態は E_2 であり、振動の帰属は正しいと言える。

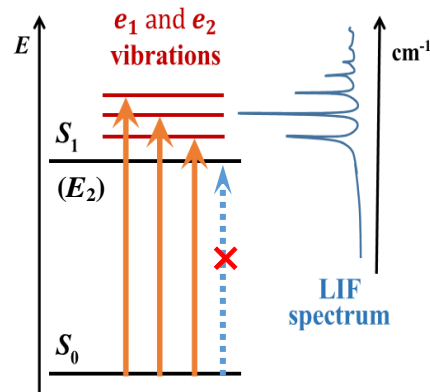


図3. コラヌレンのスペクトルで観測される振電バンド

またスマネンとコラヌレンのスペクトルに共通するものとして二点が挙げられる。一つ目は、帰属できない低波数バンドが多く見られたことである。コロネンやトリフェニレンなどの平面分子のスペクトルにはこのようなバンドはなく、多くのコンビネーションバンドがバッキーボウル特有の bowl-to-bowl 反転運動に寄与していると考えられる。二つ目は、面外方向の振動成分を多く持つ場合、遷移強度が強くなるということである。平面分子では面内振動しか相互作用することができないが、非平面分子では $e_1(x,y), e_2(z)$ などの振動の表現に関係なく、面外・面内振動の両方と相互作用することができる。面外・面内振動を完全に分離することは不可能であり、現段階では「比較的」にとどまる考察ではあるが、興味深い特徴である。これらはいずれも平面分子にはなく、スマネンとコラヌレンでは観察されたことであるため、バッキーボウルに特有のものと言えるだろう。

【参考文献】

- [1] S.Kunishige, M.Kawabata, M.Baba *et al.* *J.Chem.Phys.*, **139**, 044313(2013)
 [2] S.Kunishige, A.Kanaoka, T.Katori, M.Kawabata, M.Baba *et al.* *J.Chem.Phys.*, **146**, 044309(2017)