

フェムト秒誘導ラマン分光で観るリングサイズに依存したシクロパラフェニレンの構造変形ダイナミクス

(阪大院基礎工¹) ○五月女 光¹・森田 悠介¹・宮坂 博¹

Probing Ring Size-Dependent Structural Dynamics of Cycloparaphenylene Using Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Hikaru Sotome,¹ Yusuke Morita,¹ Hiroshi Miyasaka,¹

Cycloparaphenylene (CPP) derivatives are one of molecular nanocarbon and show unique physical properties owing to their distorted and strained ring structure. Such properties originate from the structural change in the excited state, as represented by fluorescence with large Stokes shift. In this context, it is important to elucidate the structure-property correlation in the excited state. In the present study, to this end, we have investigated the structural dynamics of several CPP derivatives with different ring size using transient absorption and femtosecond stimulated Raman spectroscopies.

Keywords : Cycloparaphenylene; Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy; Structural Dynamics; Transient Absorption Spectroscopy

シクロパラフェニレン (CPP, Figure 1a) は分子ナノカーボンのひとつであり、それを構成するベンゼン環同士のねじれたリング状構造に由来する特異な物性を示す。こうした物性は、ストークスシフトの大きな蛍光に代表されるように、光励起状態における構造変化に起因している。本研究では、リングサイズの異なる種々の CPP を対象に、その励起状態における構造変形の解明を目的として、過渡吸収分光とフェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS) を用い、光励起後フェムト・ピコ秒時間領域の構造ダイナミクスを測定した。Figure 1b, c に [12]CPP と [8]CPP の FSRS スペクトルを示す。[12]CPP では、803, 1215, 1580 cm^{-1} のラマンバンドが観測され、それぞれ C-H 面外変角、C-H 面内変角、芳香環 C=C 伸縮振動に帰属された。これらのバンドは振動数に変化はないものの、励起後 1 ps 程度の時定数で部分的に強度を失った。一方、[8]CPP の C-H 面内変角と C=C 伸縮振動に対応するバンドでは、強度低下に加えてバンド形状の変化も観測された。この結果は、リングサイズが小さな CPP の方が、励起状態に遷移後、隣接するベンゼン環同士のねじれの解消が顕著に進行することを示唆している。

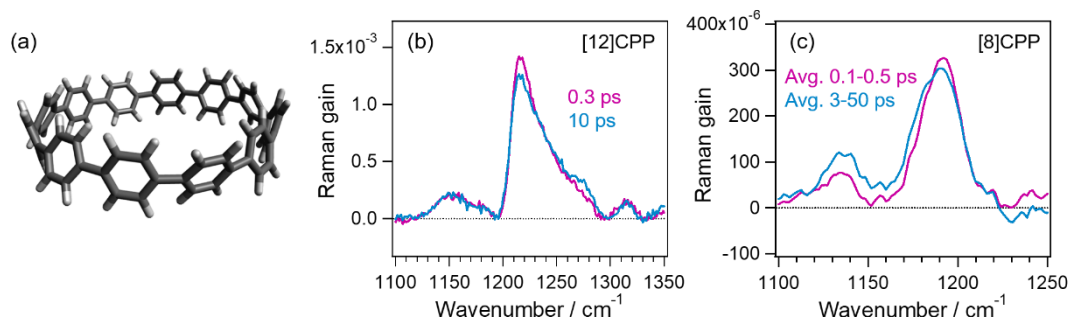


Figure 1. (a) Chemical structure of cycloparaphenylene (CPP). (b,c) Femtosecond stimulated Raman spectra of [12]CPP and [8]CPP in tetrahydrofuran.