

液体ベンゼン中に生成するベンゼンクラスターカチオンの生成消滅ダイナミクス

Formation and Annihilation Dynamics of Benzene Cluster Cations in Neat Liquid Benzene

(分子研、九大理) ○井口佳哉・内藤幸人・大橋和彦・斎藤健一・吉原経太郎・西信之

Y. Inokuchi, Y. Naitoh, K. Ohashi, K. Saitow, K. Yoshihara, and N. Nishi

【序】ベンゼンクラスターカチオンについては凝縮相、気相両相において詳細な分光学的研究が行われ、その電子構造、幾何構造、光解離ダイナミクスなどが明らかになりつつある。しかし、ベンゼンクラスターカチオンの生成過程についてリアルタイムの研究をした例はほとんどない。本研究ではフェムト秒時間分解分光法により純液体ベンゼン中に生成するベンゼンクラスターカチオンの過渡吸収を測定した。これにより、ベンゼンクラスターカチオンの生成消滅ダイナミクスに関する知見が得られたので報告する。

【実験】Ti:Sapphire レーザの基本波 (100 fs, 900 μ J, 1kHz) の一部を第三高調波 (268 nm, 35 μ J) に変換した。これをポンプ光として純液体ベンゼン中に集光し、ベンゼンをイオン化した。基本波の残りを純水中に集光し白色光を得、干渉フィルター (10 nm FWHM) により波長を選択してプローブ光とした。ポンプ光とプローブ光の間の遅延時間の関数として過渡吸収を観測した。

【結果と考察】図1に観測された過渡吸収を示す。図2に、遅延時間2 ps における過渡吸収スペクトル (黒丸) を示す。この吸収スペクトルは気相で測定されたダイマーカチオンの電荷共鳴吸収帯 (図2中実線) と類似している。また、中性ベンゼン、エキシマー、モノマーカチオン、モノマーアニオンなどがこの領域に吸収を示さないことから、この過渡生成物を、純液体ベンゼン中に生成したダイマーカチオンと決定した。図1によると、平行構造を持つダイマーカチオンはほぼ装置関数内 (1 ps) に生成しており、同様の構造を有するエキシマーの生成時間 14 ps と対照的な結果である。これは、液体中のT字構造からの構造変化の際、生成したモノマーカチオンと、隣接した中性ベンゼンの π 電子雲の間の静電引力によって分子回転が加速されたためであると説明できる。また、図2の過渡吸収スペクトルは 1000 nm においても極大

の約90%の吸収強度を示しており、非対称となっている。トライマー以上のクラスターカチオンの電荷共鳴吸収帯がダイマーカチオンに対しレッドシフトすることから、1000 nm 付近の過渡吸収に対するそれらの寄与が示唆される。

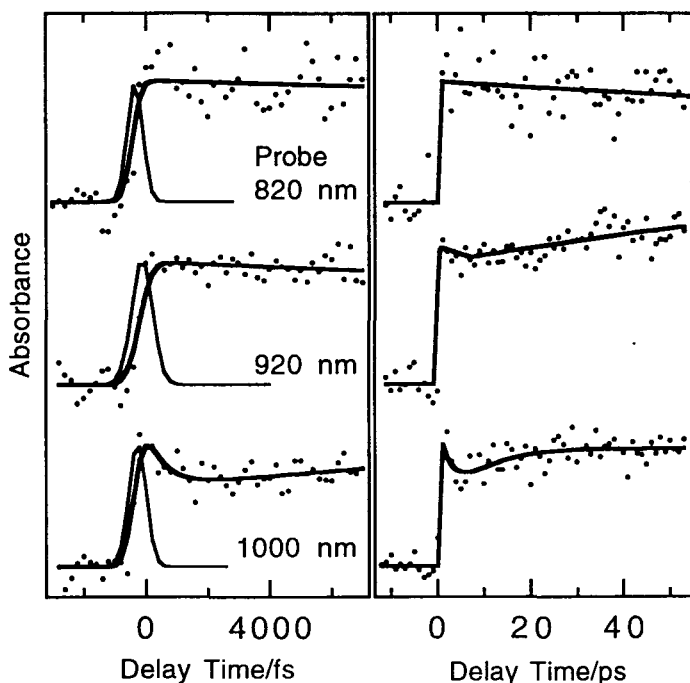


図1 820、920、1000 nmにおける過渡吸収

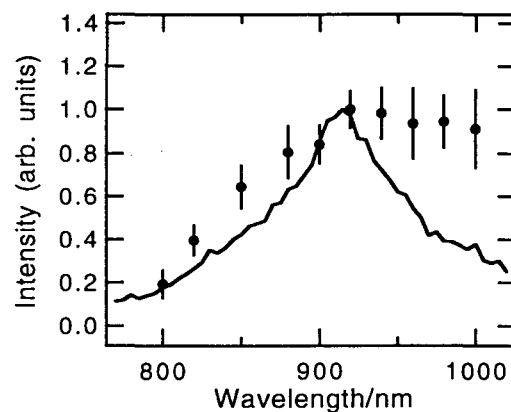


図2 過渡吸収スペクトル