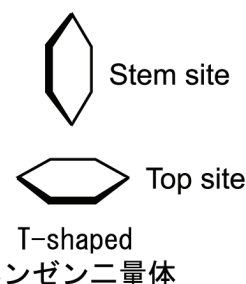


4P007 ピコ秒赤外-紫外ポンプ-プローブ法によるベンゼン二量体の振動緩和の研究

(広島大院・理) ○片桐 勇志, 日下 良二, 井口 佳哉, 江幡 孝之

【序】一般に振動励起した孤立気相中の分子や分子クラスターは分子内の様々な状態を経由してエネルギー緩和(Vibrational Energy Relaxation, VER)する。この緩和過程を実時間観測するため、我々はピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法を開発し、フェノールやその水素結合体を中心に研究を行ってきた。

ベンゼン単量体のCH伸縮振動の緩和はベンゼンの高い対称性のため著しく遅い[1]。一方、ベンゼン二量体は右図に示すようにT字の構造で対称性の低下と分子間振動による状態密度増加のためVERは速くなる。ベンゼン二量体で特に興味を持たれるのは、T字の異なった2つのサイトの緩和に違いが見られる可能性があることである。そこで、本研究では、ピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法を用いて、超音速ジェット中に生成したベンゼン二量体のCH伸縮振動励起後の振動緩和の研究を行った。



【実験】図1にエネルギー準位と励起スキームを示す。ピコ秒時間分解赤外パルスでCH伸縮振動を励起後、遅延時間 Δt をおいて紫外プローブパルスを入射した。励起されたCH伸縮振動状態は共鳴2光子イオン化によって、また、振動緩和した状態(v'')は $v'-v''$ 遷移の2光子遷移でイオン化し、TOF質量選別器によってベンゼン二量体の質量をモニターすることでそれぞれの状態のポピュレーションを観測した。IVRした状態からの $v'-v''$ 遷移を検出しながら、赤外パルスの波長を掃引し、CH伸縮振動領域の赤外スペクトルを得た。また、赤外光をCH伸縮振動に固定し、UVプローブの波長を掃引して、過渡紫外スペクトルを得た。さらに、プローブ波長をCH励起状態からの共鳴遷移や $v'-v''$ 遷移に固定し、遅延時間を変え、CH励起状態の減衰や緩和準位の時間変化を観測した。

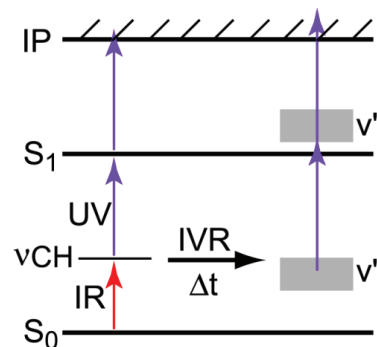


図1 エネルギー準位と励起スキーム

【結果】<ベンゼン二量体の赤外スペクトル>

図2はピコ秒レーザーによる(a)ベンゼン単量体および(b)二量体の緩和準位検出赤外スペクトルである。単量体の赤外スペクトルパターンと二量体の赤外スペクトルは非常によく似ているが、全体的に約 5 cm^{-1} の低下が見られる。ベンゼン二量体のTop siteとStem siteの振動数の違いについては、FelkerらがCH振動のRamanバンドが 1.6 cm^{-1} 異なることを報告している[2]。我々が用いたレーザーバンド幅は約 6 cm^{-1} なので、これらのCH伸縮振動を励起する場合、それぞれのsiteを両方とも励起すると考えられる。これら3つのCH伸縮振動のバンドにIRの波長を固定して、過渡紫外スペクトルおよび緩和のタイムプロファイルを得た。

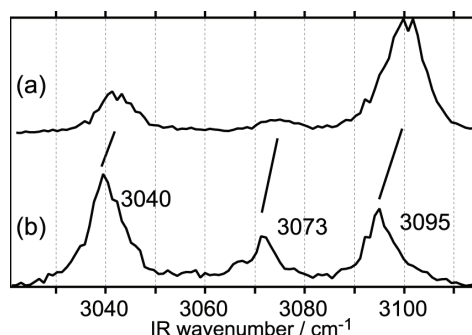


図2 (a)ベンゼン単量体と(b)二量体の赤外スペクトル

<過渡紫外スペクトルおよび各バンドの時間発展>

図3にベンゼン二量体のCH伸縮振動(a) 3040, (b) 3073, (c) 3095 cm^{-1} 励起後の0 psおよび+30 psの遅延時間における過渡紫外スペクトルを示す。全ての過渡紫外スペクトルにおいて36000 cm^{-1} よりも高波数側に $v'-v''$ 遷移によるブロードなバンドが現れている。一方、IR=3073 cm^{-1} 励起の過渡紫外スペクトルには、CH伸縮振動励起状態からの共鳴遷移であるシャープなバンドが36420 cm^{-1} に現れている。

図4(a), (b)は、IR=3073 cm^{-1} で励起し、シャープなバンド (36420 cm^{-1} 、赤矢印) とブロードな成分 (37090 cm^{-1} 、青矢印) をモニターして得た時間発展である。IR=3040 cm^{-1} および3095 cm^{-1} で励起し、ブロードな成分(37170, 37090 cm^{-1})をモニターして得た時間発展は図4(b)とほとんど同じタイムプロファイルを示した。図4(c)はIR=3095 cm^{-1} で励起し、UV=38210 cm^{-1} におけるブロードな成分をモニターして観測した時間発展である。図4(a)の時間発展は45 psの寿命で減衰しており、それと対応して図4(b)の時間発展は~45 psの時定数で立ち上がっている。一方、図4(c)の時間発展は~100 psの時定数で立ち上がっており、図4(a), (b)で示した時定数とは異なっている。すなわち、2つの異なる緩和時定数が得られた。2つの時定数が得られた理由は、励起した振動モードによって違いがあるからか、Top側とStem側のCH伸縮振動の緩和速度に違いがあるからであると考えられる。また、立ち上がりの時間発展は350 ps以内では減衰しておらず、解離が非常に遅いことを示している。

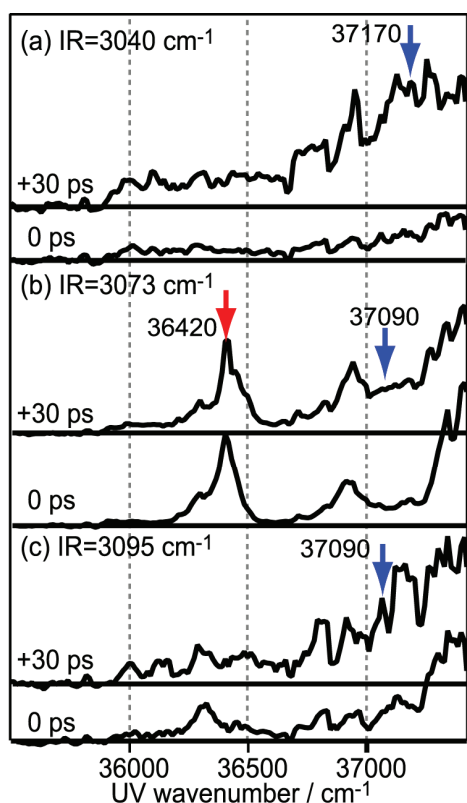


図3 (a) 3040, (b) 3073, (c) 3095 cm^{-1} におけるベンゼン二量体のCH伸縮振動を励起した場合の過渡紫外スペクトル

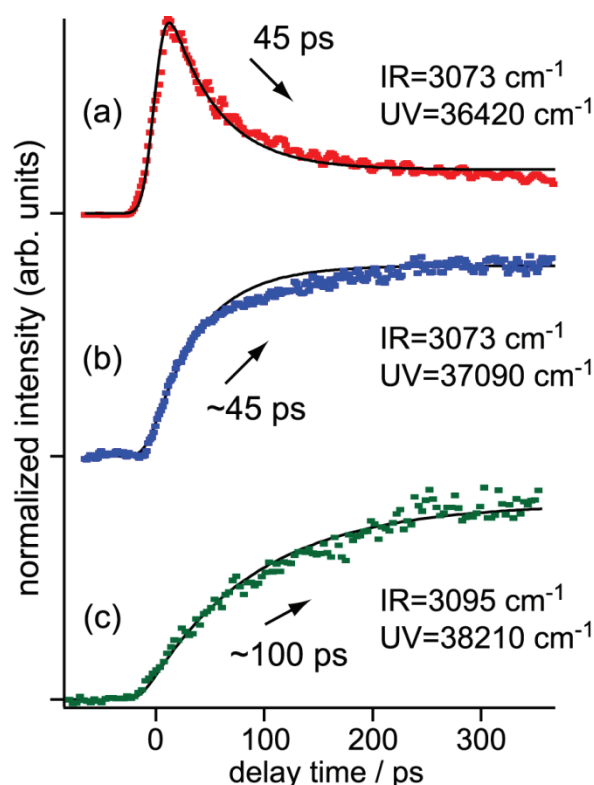


図4 ベンゼン二量体における3種類の時間発展

- 【参考文献】 [1] *J. Phys. Chem. A* **105**, 8623, (2001)
 [2] *J. Chem. Phys.* **97**, 2189, (1992)