

# 1A10 ピコ秒時間分解IR-UVポンプ-プローブ法によるベンゼンダイマーの振動緩和の研究: サイト特異的な振動緩和の発見

(広島大院・理) ○日下 良二、井口 佳哉、江幡 孝之

【序】ベンゼンダイマーはT字型の構造をしており、それぞれのベンゼン分子の置かれている環境が異なる(Stem サイトとTop サイト)。本研究では、それらの異なったサイトのベンゼン分子からの振動エネルギー緩和の速度や過程を決定し、サイトによる違いとその要因についてピコ秒時間分解 IR-UV ポンプ-プローブ法によって調べた。具体的には、図1に示したように、片方のサイトを重ベンゼンに置き換えた2種類の異性体  $h^*(\text{Stem})d(\text{Top})$  と  $d(\text{Stem})h^*(\text{Top})$  ( $h=\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $d=\text{C}_6\text{D}_6$ ) の CH 伸縮振動をピコ秒 IR パルスで励起し、その励起準位や緩和した準位のポピュレーション変化をピコ秒 UV パルスによる(1+1)REMPI で追跡した。

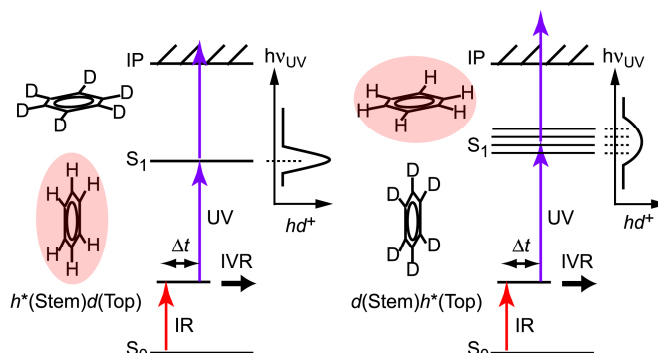


図1. 2種類のベンゼンヘテロダイマーのエネルギー準位図と励起スキーム。これらの異性体はピコ秒IRパルス( $3077\text{ cm}^{-1}$ )で同時に励起されるが、異なるUV波長を用いることで分離して検出できる。イオンは $[hd]^+$ のマスチャンネルをモニターした。

## 【結果】<励起準位のポピュレーション変化: サイト特異的な振動緩和>

図2にCH伸縮振動( $3077\text{ cm}^{-1}$ )を励起後、遅延時間( $\Delta t$ )を変えて観測した過渡紫外スペクトルを示す。遅延時間15 psで観測したUVスペクトルには、 $36390$  および  $36440\text{ cm}^{-1}$  にバンドが現れている。これらはそれぞれ  $h^*(\text{Stem})d(\text{Top})$  と  $d(\text{Stem})h^*(\text{Top})$  の IR 励起されたベンゼン分子の振電バンドと帰属でき、 $19^1 \leftarrow h^*(\text{Stem})$  および  $19^1 X^n \leftarrow h^*(\text{Top})$  の共鳴遷移に対応する( $X$ は分子間振動)。図3にそれぞれのバンドにUV波長を合わせて観測した信号強度の時間変化を示す。明らかにStemサイトの緩和の方がTopサイトの緩和よりも速い。それぞれのタイムプロファイルを  $\exp(-\Delta t/\tau)$  で fitting することで、それぞれのサイトの緩和寿命として  $\tau_{\text{Stem}}=100\text{ ps}$  および  $\tau_{\text{Top}}=500\text{ ps}$  が得られ、振動励起エネルギーはほとんど同じにも関わらずStemサイトの緩和が5倍も速いことがわかった。 この緩和寿命の違いは、励起準位と bath state とのカップリングの程度がベンゼン分子の置かれている環境によって大きく異なっていることを示唆している。

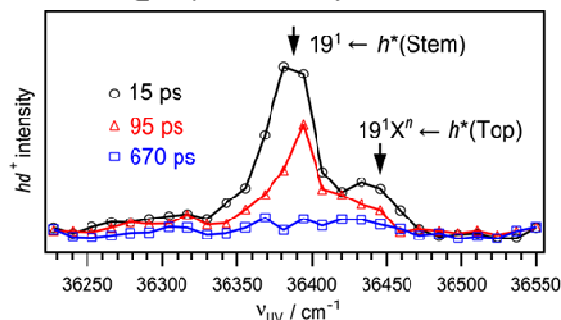


図2. CH伸縮振動( $3077\text{ cm}^{-1}$ )励起後の遅延時間(15, 95, 670 ps)において観測した過渡紫外スペクトル。

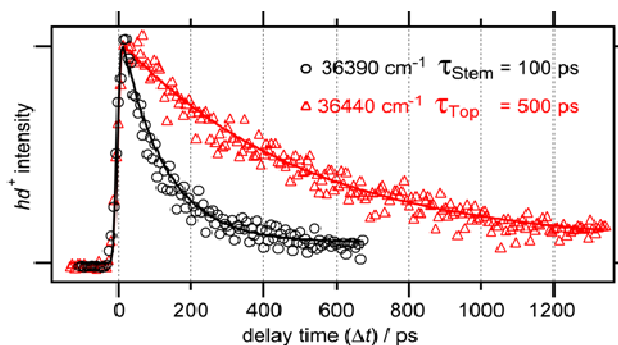


図3. 励起準位からの共鳴遷移( $36390$ と $36440\text{ cm}^{-1}$ )にUV波長を合わせて観測した信号強度の時間変化。

### <振動緩和過程とそのタイムスケール>

ベンゼンダイマーの結合エネルギーは  $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  であるため、 $3077\text{ cm}^{-1}$  で励起すると振動前期解離 (VP) する。そこで、振動緩和後どのような過程、速度で前期解離するのか調べた。すなわち、図4の励起スキームに示したように、IVR した bath 準位からの幅の広い電子遷移の観測を試みた。図5に、図2よりも高波数領域で観測した過渡紫外スペクトルを示す。遅延時間が経過するほど強度が減衰するシャープなバンド ( $36900, 37340\text{ cm}^{-1}$ ) と、逆に強度が大きくなっていくブロードなバンド ( $37000\text{--}37200, 37600\text{ cm}^{-1}$ ) が現れている。従って、前者は励起準位からの、後者は IVR した bath 準位からの遷移と帰属できる。このブロードな遷移に UV 波長を合わせて観測した信号強度の時間変化を図6に示す (緑プロット)。 $\Delta t = 300\text{ ps}$  付近でピークに達したのち減衰しているため、bath 準位にエネルギーが緩和した後、前期解離していることがわかる。今回は、2つの異性体を同時に IR 励起しているため、このタイムプロフィールを Stem と Top 両サイトの成分の和

$$I_{\text{broad}}(\Delta t) = A \frac{k_{\text{Stem, IVR}}}{k_{\text{Stem, IVR}} - k_{\text{Stem, VP}}} \{ \exp(-k_{\text{Stem, VP}} \Delta t) - \exp(-k_{\text{Stem, IVR}} \Delta t) \} \quad (\text{Stem, 図6赤})$$

$$+ B \frac{k_{\text{Top, IVR}}}{k_{\text{Top, IVR}} - k_{\text{Top, VP}}} \{ \exp(-k_{\text{Top, VP}} \Delta t) - \exp(-k_{\text{Top, IVR}} \Delta t) \} \quad (\text{Top, 図6青})$$

で fitting し (黒の実線)、それぞれのサイトの VP の速度定数  $1/k_{\text{Stem, VP}} = 500\text{ ps}$  および  $1/k_{\text{Top, VP}} = 900\text{ ps}$  を得た。このとき、 $1/k_{\text{Stem, IVR}} = 100\text{ ps}$ 、 $1/k_{\text{Top, IVR}} = 500\text{ ps}$  および  $A/B = 1$  とした。図6の赤と青の実線は Stem と Top サイトの成分にそれぞれ対応している。VP もサイトの違いは見られるが、Stem と Top の速度定数の比率は  $\text{IVR}(1/k_{\text{Stem, IVR}} : 1/k_{\text{Top, IVR}} = 1:5)$  に比べて  $\text{VP}(1/k_{\text{Stem, VP}} : 1/k_{\text{Top, VP}} = 5:9)$  の方が小さい。このことは、IVR とは異なり、VP はより統計的に進行していることを示唆している。

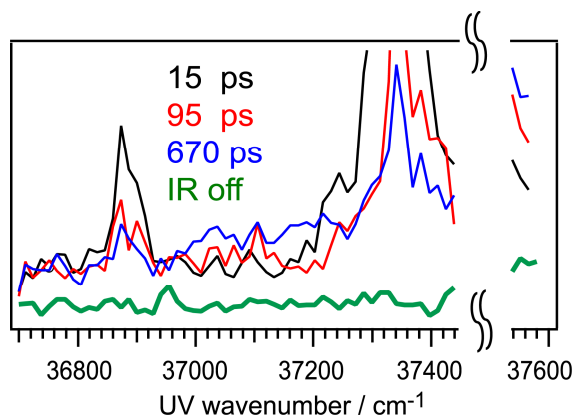


図5. CH伸縮振動( $3077\text{ cm}^{-1}$ )励起後の過渡紫外スペクトル。遅延時間はスペクトルの色に対応。

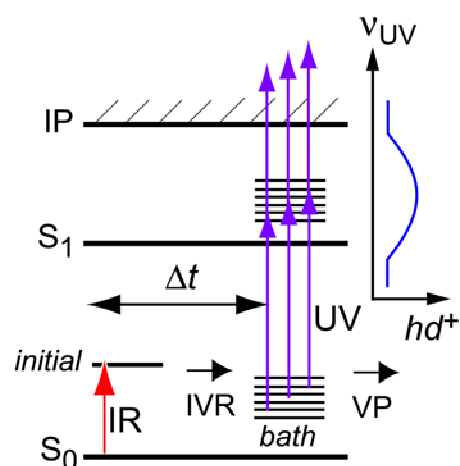


図4. 緩和準位検出の励起スキーム。緩和した準位からの遷移は遅延時間が大きいタイミングでブロードな遷移を示す。

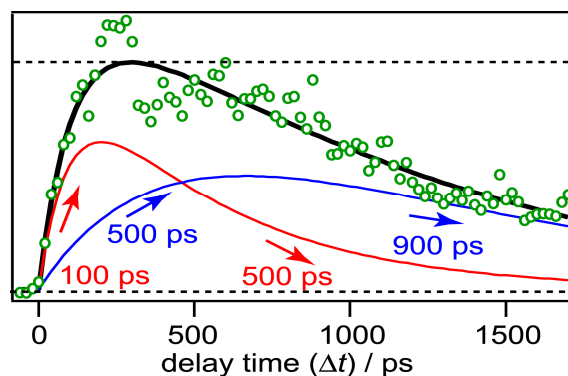


図6. ブロードな成分のタイムプロフィール (緑プロット) とそのfitting曲線。黒の実線は赤 (Stemの成分) と青 (Topの成分) の実線の和である。