

ピコ秒ポンプ - プローブ法による ベンゼンダイマーの光誘起異性化反応の観測

(東工大資源研) ○宮崎充彦、武田朗宏、酒井誠、藤井正明

【序】 π/π 相互作用に代表される芳香族分子どうしの分子間相互作用は、結晶パッキングや蛋白質の高次構造などの決定に大きな役割を果たしていると考えられているが、その相互作用の弱さのために現在でも解明されていない点が多い。

特にベンゼンダイマーは最も簡単な芳香族二量体であり芳香族の π 電子のかかわる相互作用の基礎をなす系でありながら、その相互作用が微妙なバランスの上に構成されているため、現在でも実験、理論両面からの見解が統一されておらず、その構造やダイナミクスについて研究が続けられている。理論計算からは、中性基底状態のベンゼンダイマーは図 1(a)に示したような静電的な四重極相互作用が優位に働いていると考えられる T 型構造と、図 1(b)に示した π 電子雲の分散力により結合する平行型構造の二つの構造が得られている。励起状態のベンゼンダイマーについては、二つのベンゼン環が等価な平行型構造のエキシマーを形成すると考えられている。これまでに、蛍光励起スペクトルや分散蛍光スペクトルを利用した研究から、エキシマーの生成効率が励起する S_1 状態の振電準位により変化することが知られている。しかし、その原因を初め、構造や T 型構造である中性基底状態から平行型構造のエキシマーへの構造変化のダイナミクスなど依然不明な点が多い。

そこで本研究では、構造が既知である基底状態の T 型ベンゼンダイマーの光励起後の平行型エキシマーへの構造変化ダイナミクスについての知見を得るために、ピコ秒ポンプ - プローブ法を適用して S_1 局所励起状態からのエキシマー生成反応の実時間観測を試みた。

【実験】 -20°C に冷却したベンゼンをネオンガス (3 atm) に希釈し、超音速分子線中に生成させたベンゼンダイマーを光イオン化した後、飛行時間型質量選別器を用いて質量選別、検出した。図 2 にベンゼンダイマーのエネルギー準位図と励起スキームを示す。Ti/S レーザーを再生増幅した光を二つに分け、それぞれ光パラメトリック発振器により波長変換し紫外光 (ν_1) 及び、可視光 ($\nu_{\text{VIS}} = 472 \text{ nm}$) の ps パルスを得た。またイオン化光として、

YAG レーザー三倍波励起の色素レーザーの倍波 ($\nu_{\text{ION}} = 280 \text{ nm}$) を用いた。ベンゼンダイマーを $S_1 6^1_0$ 、または $S_1 0^0_0$ 状態に励起した後 ($\nu_1 = 259.4$ or 262.6 nm)、励起光から約 15 ns 後にイオン化光を導入しベンゼンダイマーをイオン化、検出する。光励起後、遅延時間 (Δt) を置いてエキシマー状態に特有な電子遷移に共鳴する可視光 [1] ($\nu_{\text{VIS}} = 472 \text{ nm}$) を導入すると、光励起によりエキシマーの解離が起きるため、エキシマー状態の生成量をベンゼンダイマー信号の減少量として検出できる。 ν_1 と ν_{VIS} の間の遅延

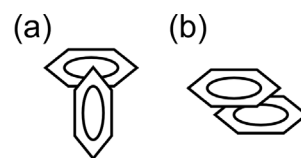


図1 (a) T型及び、(b) 平行型ベンゼンダイマー

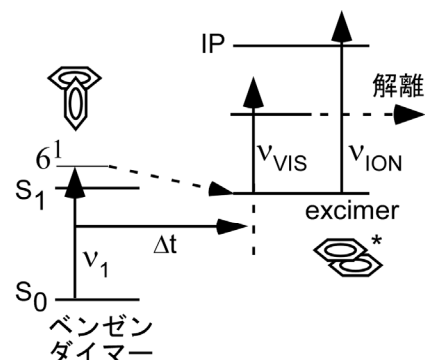


図2 ベンゼンダイマーのエネルギー準位図と励起スキーム

時間 (Δt) を変化させ、エキシマー状態生成の時間変化を測定した。

【結果】 図3にベンゼンダイマーの 6^1_0 および 0^0_0 を励起した際のエキシマー吸収強度の時間変化を示す。図3(a)に示した 6^1_0 励起後のエキシマー吸収強度は遅延時間0 ps付近で急速に立ち上がった後、5 ps付近から増加速度が減少し、明らかに二重指数関数的な振る舞いを示した。解析の結果、速い成分の寿命として $\tau_1 = 3$ ps、遅い成分の寿命として $\tau_2 = 66$ ps が得られた。従って、 6^1_0 励起後のエキシマー状態の生成プロセスにはパルス幅内 (~3 ps) での速い変化と寿命約 65 ps の遅い変化の二つの過程から構成されることがわかる。同様に、図3(b)に示した 0^0_0 励起後の時間発展においても、二重指数関数的な時間発展が観測された。ベンゼンダイマーの 0^0_0 吸収帯の強度が非常に弱いため、速い成分については明確に結論できないが、遅い成分の寿命については 6^1_0 バンド励起後の時間発展の寿命とほぼ一致することがわかった。また、それぞれの励起バンドにおいて、二つの成分の比率 ($\tau_1 : \tau_2$) が異なっており、 6^1_0 励起においては両成分がほぼ 1: 2 の割合であるのに対し、 0^0_0 バンド励起ではその比がおおよそ 1: 4 になっており、遅い成分の割合が増加している。

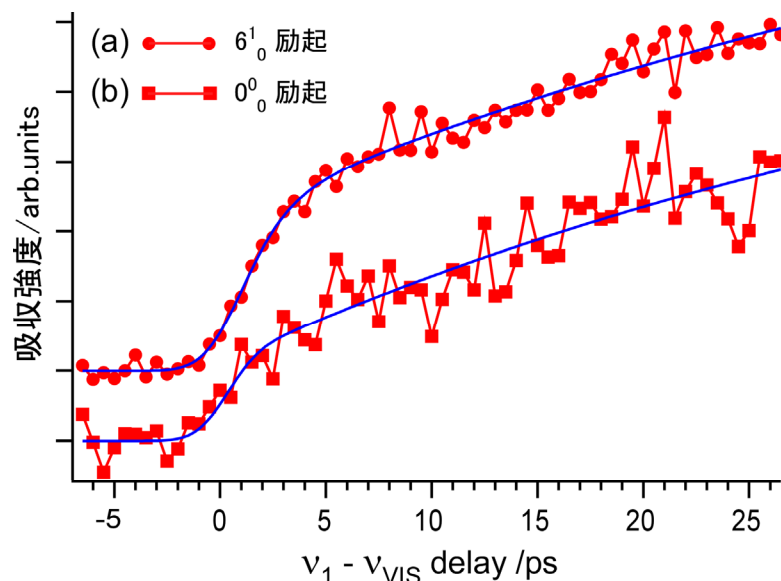


図3 ベンゼンダイマーのエキシマー吸収強度の時間発展

これまでのところ遅延時間の掃引領域が狭いため、遅い成分の寿命を正確に決定することは困難であるが、三枝らが報告しているフルオレンダイマーのエキシマー生成速度、約 40 ps[2]と同程度であることがわかる。しかし、彼らの報告ではエキシマーの生成過程は単一指数関数で表わされる時間発展を示しており、このような二つの成分は観測されていない。この結果はベンゼンダイマーのエキシマー生成過程が局所励起状態からエキシマー状態への単純な移行ではなく、これまで考慮されていない他の状態の関与が存在することを意味している。現在、どのような状態が関与しているかについて考察中である。

講演では、このエキシマー状態での時間変化を考慮し、ベンゼンダイマーカチオンの電荷共鳴状態の生成ダイナミクスについても述べる予定である。

- [1] H. Saigusa, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7334 (2001)
[2] H. Saigusa and E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, **336**, 65 (2001)