

ピコ秒ポンプ - プローブ法によるベンゼンダイマーのエキシマー形成ダイナミクス の実時間観測

(東工大資源研) ○宮崎 充彦、酒井 誠、藤井 正明

【序】 芳香族二量体の電子励起状態はエキシマーと呼ばれる特異な励起状態を形成することが知られている。エキシマー相互作用は、等価な芳香環の間における励起子の共鳴によって発生するとされる。従って、その構造は、二つの芳香環が等価になり、 π 電子雲間の相互作用が大きくなる平行型構造であると考えられている。構造を制限した化合物に対する測定などによりエキシマー状態の構造に関しては多く研究されてきたが、そのダイナミクスに関しては、特に溶媒からの影響が大きい凝集相中では、いまだ十分に解明されているとはいえない。

気相ベンゼンダイマーは、最も単純な芳香族から構成される芳香族二量体であり、溶媒の影響を排除した精密な測定が可能であることから、芳香族間の相互作用を研究するモデル系として長く研究されてきた。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 T 型構造であることが確かめられているが、電子励起状態ではエキシマーを形成するため二つのベンゼン環が等価な平行型構造を取ると予想されている (図 1(b))。

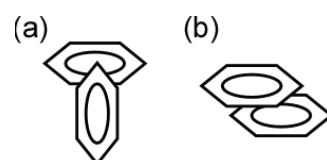


図 1 (a) T 型および、
(b) 平行型ベンゼンダイマー

従って、ベンゼンダイマーは T 型の局所励起 (LE) 状態に励起された後、構造変化を伴ったエキシマー形成を起こすと考えられる。これまでに、蛍光励起スペクトルや分散蛍光スペクトルの解析から、励起する S_1 状態の振電準位によりエキシマーの生成効率が変化することが知られている[1]。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、気相ベンゼンダイマークラスターの光誘起エキシマー生成反応のピコ秒ポンプ - プローブ法による実時間観測を試みた。

【実験】 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却したベンゼンをヘリウムガス (1 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 に励起スキームを示す。ステム側のベンゼン環の 0^0_0 または 6^1_0 バンドを利用してベンゼンダイマーを LE 状態に励起した後 ($\nu_{\text{exc.}} = 262.6$ or 259.4 nm)、励起光から約 15 ns 後にイオン化光 ($\nu_{\text{ion}} = 280$ nm) 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 ($\nu_{\text{diss.}} = 475$ nm) [2] を導入すると、光励起によりエキシマーの解離

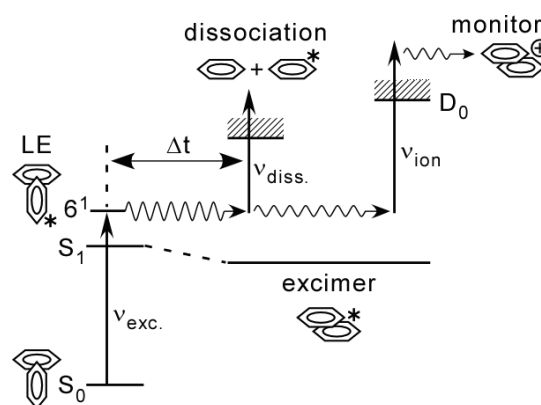


図 2 励起スキーム

が起きる。このとき解離する量は $\nu_{\text{diss.}}$ 導入時までエキシマーに変化している励起状態のポピュ

レーションに比例する。従って、 $v_{\text{exc.}}$ と $v_{\text{diss.}}$ の間の遅延時間を変化させながらベンゼンダイマーイオン信号の減少量を測定することで、エキシマー状態の生成量の時間変化を観測することが出来る。励起光および解離光は、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することで ps パルスを得た。パルスの時間およびエネルギー幅はそれぞれ 3 ps および 15 cm^{-1} であった。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を用いた。

【結果】 図 3 にベンゼンダイマーの(a) 0^0 および(b) 6^1_0 バンドを励起した際のエキシマー吸収強度の時間変化を示す。エキシマー吸収の強度は遅延時間 0 ps 付近で立ち上がった後、およそ 50 ps 以降は一定になることがわかる。この立ち上がりの速度はパルス幅よりも遅いことから、エキシマー状態が S_1 状態への光励起後の反応により生成することが確かめられる。これらの時間変化は単一指数関数でフィットすることができ、それぞれ時定数は $\tau_{\text{obs.}}(0^0) = 17 \pm 2 \text{ ps}$ 、 $\tau_{\text{obs.}}(6^1) = 8 \pm 2 \text{ ps}$ となった。分散蛍光スペクトルの測定により S_1 0^0 状態からはエキシマー状態のみが生成するとされていることから[1]、得られた時定数 $\tau_{\text{obs.}}(0^0)$ はエキシマー生成反応の時定数であると結論できる。一方で、 S_1 6^1 状態からの分散

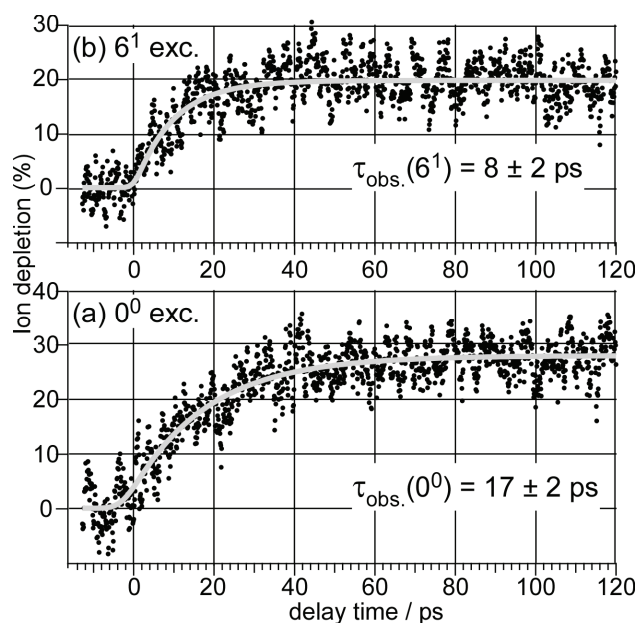


図 3 ベンゼンダイマーの(a) 0^0 および、(b) 6^1 バンド励起後のエキシマー吸収の時間発展

分散蛍光スペクトルには、エキシマー蛍光に加え LE 状態からの蛍光も同時に観測され、その蛍光の発光寿命は共に約 50 ns とされている[1]。 S_1 6^1 状態からのエキシマー形成反応が今回観測されたような時定数 8 ps の一次反応であるとすると、LE 状態は数十ピコ秒以内に全てエキシマーに変化する。つまり、LE 状態に長寿命種が存在するためにはエキシマー状態から LE 状態への逆反応、すなわちこの二状態の間に平衡が存在しなければならない。今回、エキシマー生成反応の実時間観測を行なうことにより、このエキシマー状態と LE 状態の間の平衡が初めて証明された。この平衡反応を考慮すると、エキシマー状態の生成時定数として $\tau_+(6^1) = 8 \sim 16 \text{ ps}$ 、逆反応の時定数として $\tau_- > 16 \text{ ps}$ と見積もることが出来る。生成時定数 $\tau_+(6^1)$ には幅があるが、 6^1 励起においてエキシマー状態と LE 状態のポピュレーションは同程度であると見積もられていることから[1]、この $\tau_+(6^1)$ は 16 ps に近いと考えられる。このように反応が一次反応で表わされ、また反応速度が励起エネルギーによって大きく変化しないことは、反応障壁がほとんどないとの最近の量子化学計算からの予想[3]と一致していると考えられる。

[1] T. Hirata, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1014 (1999)

[2] H. Saigusa, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7334 (2001)

[3] T. Rocha-Rinza, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 268 (2006)