

## ベンゼンクラスターにおける分子間振動ダイナミクスの時間領域観測

<sup>1</sup>東工大理, <sup>2</sup>東大院総合○村井友海<sup>1</sup>, 水瀬賢太<sup>1</sup>, 長谷川宗良<sup>2</sup>, 大島康裕<sup>1</sup>**Real-time observation of intermolecular vibrational dynamics in benzene clusters**○Tomomi Murai<sup>1</sup>, Kenta Mizuse<sup>1</sup>, Hirokazu Hasegawa<sup>2</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>1</sup><sup>1</sup> *Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan*<sup>2</sup> *Graduate School of Arts and Science, Tokyo University, Japan*

**【Abstract】** The interaction between aromatic molecules is one of the key factors, for example, to govern the structures of biomolecules. To elucidate the intermolecular interaction of aromatic molecules from the microscopic perspective, experimental characterization of intermolecular vibrational level structures in the simplest system, benzene clusters, is of great importance. Here, we have carried out real-time observation of the intermolecular vibrational dynamics in benzene clusters utilizing the femtosecond pump-nanosecond probe method. We applied a short pump pulse to benzene clusters to create vibrational wavepackets via impulsive Raman excitation process. These wavepackets were interfered with applying two pump pulses, resulting in the change of populations in each eigenstate of the cluster, and the change of population was monitored by nanosecond probe pulse via R2PI process. From the periodical change of population, frequencies of intermolecular vibrations were determined for benzene clusters in the electronic ground state.

**【序】** 芳香族分子間の相互作用は、例えば DNA など生体分子の安定性に寄与していると考えられており、生体分子の構造を理解するうえでも重要である。芳香族分子間の相互作用をミクロな視点から解析するため、芳香族分子の最小単位であるベンゼンからなる分子クラスターについて、長年多くの研究が行われてきた。分子クラスターの構造や異性化について、分子間力に関するポテンシャルに基づいた議論を行うためには、分子クラスターの分子間振動準位構造を実験的に観測することが極めて重要である。ベンゼンクラスターについては、過去にイオン化検出誘導ラマン分光法を用いて分子間振動遷移が観測されている[1,2]。

ベンゼン2量体のような、構造変化によって分極率が大きく変化する系に対しては、高強度の短パルス光を照射することで、電子基底状態における振動波束を生成させる手法が開発されている[3,4]。この手法では、振動波束の干渉を利用し、分子間振動ダイナミクスを実時間で観測することができる。また、短パルス光の条件を最適化することで、段階的に高振動状態まで励起できると期待される。そこで本研究では、ベンゼンの分子間ポテンシャルを広範囲に探索するための第一段階として、この波束干渉の手法を用いてベンゼンクラスターの分子間振動ダイナミクスを実時間で観測し、分子間振動数を求めることを目的とした。

**【実験】** ベンゼンクラスターは、ベンゼンをパルスバルブを用いて真空中に噴出させて生成させ、スキマーで切り出して超音速分子線とした。フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの出力光をポンプ光として、ベンゼンクラスターに照射した。ポンプ光の照射か

ら 50 ns 後に、ナノ秒色素レーザーの 2 倍波（プローブ光）でクラスターを共鳴 2 光子イオン化させ、飛行時間型質量分析器で質量選別して、ベンゼンクラスターの励起スペクトルを測定した。またマイケルソン干渉計を用いて、ポンプ光を適当な時間差のついたダブルパルスとした実験も行った。この場合には、プローブ光の波長をベンゼンクラスターの特定の振電バンドに固定して、2 つのポンプ光の間の時間差を掃引し、ベンゼンクラスターのイオンの信号量の変化を測定した。

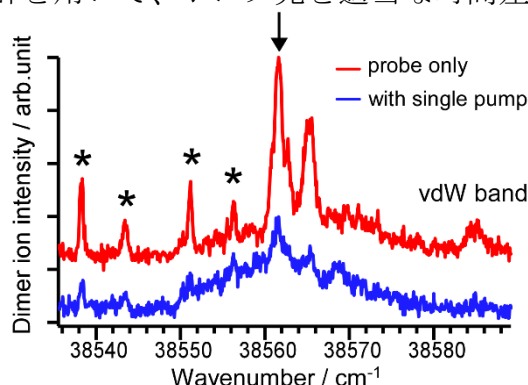
**【結果・考察】**ここではベンゼン 2 量体の実験結果について述べる。ベンゼンの  $6_0^1$  振電バンド付近での、ベンゼン 2 量体の REMPI スペクトル、およびポンプ光を 1 パルスだけ照射したときの REMPI スペクトルの変化を、Fig. 1 に示す。ポンプ光の照射によって、2 量体由来のバンドの強度が弱くなり、そのバンド周辺にブロードなバンドが観測された。即ちポンプ光を照射することで、インパルスラマン過程によりベンゼン 2 量体の振動運動が励起され、振動基底状態の分布数が減少したことが分かった。

次に、Fig. 1 中の矢印のバンドにプローブ光の波長を固定し、2 つのポンプ光の間の時間間隔を掃引した。この時のベンゼン 2 量体イオンの信号量の変化を Fig. 2 に示す。ベンゼン 2 量体の振動基底状態の分布数が、ポンプ光の時間間隔に対して約 3 ps の周期で増減を繰り返している様子が観測された。この結果から、ポンプ光をダブルパルスとすることで、ポンプ光によって生成した振動波束同士が干渉し、ベンゼン 2 量体の振動基底状態の分布数が変化したことが分かった。この変化の周期性を調べるため、Fig. 2 の時間依存の信号にフーリエ変換を施したところ約  $12\text{cm}^{-1}$  に明確なピークが表れた (Fig. 3)。この振動数は過去に報告されたベンゼン 2 量体の分子間振動数[1]と一致しており、ダブルパルス実験によってベンゼン 2 量体の分子間振動ダイナミクスを観測できたことが示された。

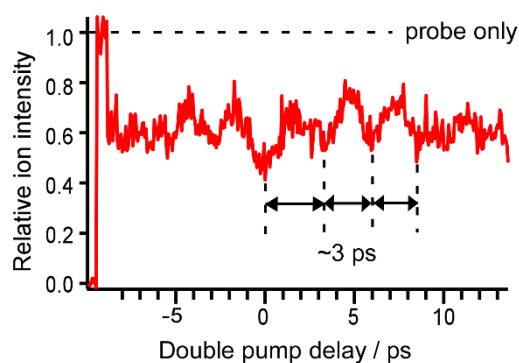
講演では 3 量体以上のベンゼンクラスターの結果についても議論する予定である。

#### 【参考文献】

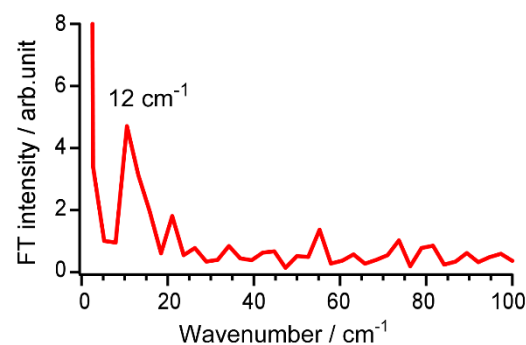
- [1] V. A. Ventura and P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **99**, 748 (1993).  
 [2] M. W. Schaeffer, P. M. Maxton, P. M. Felker, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 544 (1994).  
 [3] 長谷川, 北野, 大島, 第2回分子科学討論会, 2B16 (2008).  
 [4] 長谷川, 大島, 第4回分子科学討論会, 1A17 (2010).



**Fig. 1.** REMPI spectrum of benzene dimer in the region of the  $6_0^1$  band of benzene and its change with irradiation of a pump pulse. Bands labeled with asterisks are from benzene trimer. The scales of these REMPI spectra are the same, but red one is offset.



**Fig. 2.** Pump delay dependence of benzene dimer ion signals in double pulse experiment



**Fig. 3.** Fourier transformation of the time trace in Fig. 2