

**ピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法による
フェノールの振動緩和の研究
～振動量子ビートの観測とIVR経路の解明～
(東北大院理) 山田勇治, 江幡孝之, 三上直彦**

【序】我々はこれまでピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法を用いて、超音速分子線中のフェノール分子の分子内振動エネルギー再分配(IVR)の詳細なメカニズムの研究を行ってきた。その結果、フェノール単量体(C_6H_5OH)のOH伸縮振動のIVR寿命は14psであるが、ベンゼン環のCHをCDに重水素置換したフェノール- d_5 (C_6D_5OH)ではIVR寿命は80psと約5.7倍も寿命が延びることを見出した。重水素化によってOH伸縮振動準位近傍のバスモードの状態密度は増大するにも関わらず、長寿命になることから我々はOH伸縮振動がバスモードと一様にカップルしてIVRするのではなく、特異的に強くカップルした準位、つまり”doorway state”を経由してIVRすることを明らかにした。今回はさらに、OHをODに置換したフェノール- d_1 及びフェノール- d_6 のOD伸縮振動を励起した後の振動緩和過程を観測し、フェノール単量体におけるIVRメカニズムの詳細な解明を試みた。

【実験】フェノール- h_6 (C_6H_5OH)、フェノール- d_5 (C_6D_5OH)、フェノール- d_1 (C_6H_5OD)及びフェノール- d_6 (C_6D_5OD)のOH/OD伸縮振動のIVRをピコ秒時間分解赤外-紫外ポンプ-プローブ法によって観測した。図1にフェノール分子のエネルギー準位と励起スキームを示す。ピコ秒赤外パルスで超音速分子線中の単量体のOH/OD伸縮振動準位に励起し、その後遅延時間においてプローブ光(紫外パルス)を入射した。励起された振動準位は共鳴二光子イオン化で、一方、振動緩和した準位は $v'-v''$ 遷移を利用した二光子イオン化で検出した。遅延時間を固定し、プローブ波長を掃引することにより、過渡紫外スペクトルを得た。また、過渡紫外スペクトルに現れた各バンドにプローブ波長を固定し、遅延時間を変化させることにより、各準位におけるポピュレーションの時間発展を観測した。

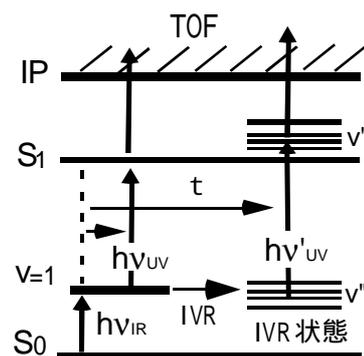


図1 励起スキーム

【結果】図2に赤外パルスでフェノール- d_1 のOD伸縮振動($2701cm^{-1}$)を励起した後の各遅延時間における過渡紫外スペクトルを示す。 $33647cm^{-1}$ にOD伸縮振動準位からの電子励起状態への共鳴遷移(OD^0_1 バンド)がシャープな構造で現れ、遅延時間とともに減衰している。しかし、185ps後にも再び強度が強くなり、単調な減衰ではないことを示している。一方、高波数側では振動緩和した準位からの $v'-v''$ 遷移に相当するブロードなバンドが遅延時間とともに単調に増加するのに加え、遅延時間100ps前後には $34784cm^{-1}$ (A)と $35254cm^{-1}$ (B)にシャープなバンドが現れ、その後消失している。そこで、これらのバンドの時間発展を詳細に調べるため、 OD^0_1 バンドと図中の矢印で示されているバンドA($34784cm^{-1}$)にプローブ波長を固定して信号強度の時間変化を測定した。得られた時間発展を図3に示す。

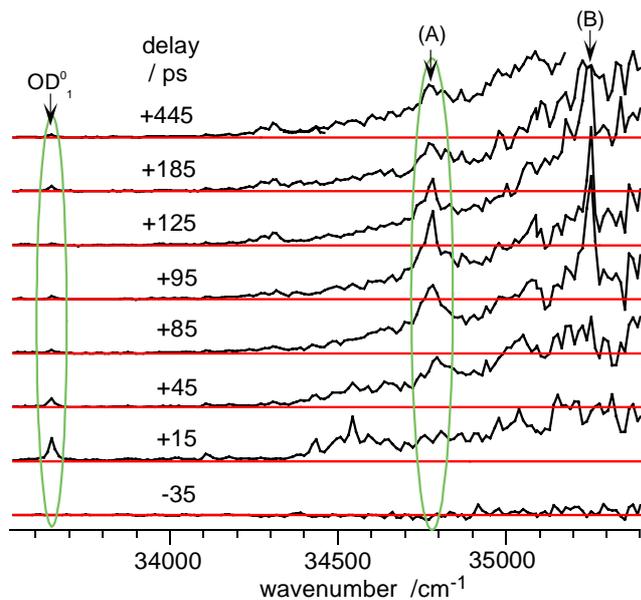


図2 フェノール-*d*₁単量体のOD伸縮振動励起後の各遅延時間における過渡紫外スペクトル

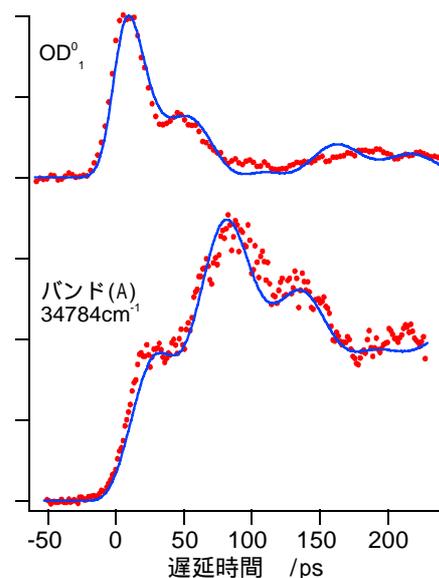


図3 フェノール-*d*₁単量体のOD伸縮振動励起後の各バンドの時間発展

図3で示したように、OD⁰ バンド、バンド(A)の時間変化は量子ビートを示し、お互いが“out-of-phase”の関係になっていることが判った。芳香族多原子分子における電子基底状態の振動量子ビートの観測は本研究が初めての例である。一方、以前の我々の結果では、フェノール-*h*₆ や-*d*₅ のOH伸縮振動(3657cm⁻¹)を励起した場合にはIVRは単純な指数関数的な振る舞いを示すことが判っている[1]。つまり、OH伸縮振動(3657cm⁻¹)のIVRは“統計極限”で説明できるが、OD伸縮振動(2701cm⁻¹)では“中間ケース”に移行したことを意味している。

図4に、観測した時間変化を再現するために構築したモデルを示す。“bright state”であるOD伸縮振動準位は、特に2つの準位(|*l*₁>, |*l*₂>)と強くカップルし、さらにそれぞれ3つの準位が高密度の熱浴と統計極限でカップル(幅)し、指数関数的に減衰していくと仮定した。

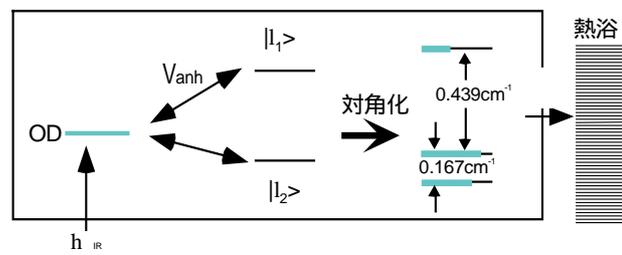


図4 振動緩和モデル

このモデルを用いて3つの準位をコヒーレントに励起した場合に得られる時間発展を図3に実線で示した。ビートによるモジュレーションは実験結果をよく再現している。また、OD準位と強くカップルする準位(|*l*₁>, |*l*₂>)の帰属を過渡紫外スペクトルのA、Bバンドの遷移周波数から行った。本発表ではこの帰属を詳細に報告し、振動エネルギーの緩和経路の解明を行う。

また、フェノール-*d*₆ についても同様なビートを観測しており、これらの結果を踏まえて、フェノール分子内における振動エネルギーの緩和メカニズムを明らかにする。

【参考文献】[1] 山田, 榎野, 江幡, 三上, 分子構造討論会, 3C06 (2002) 神戸.