

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

(東工大統合研究院¹・東工大資源研²) ○宮崎充彦¹、武田朗宏²、酒井誠²、藤井正明²

【序】 π/π 相互作用に代表される芳香族分子どうしの相互作用は、結晶パッキングや蛋白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

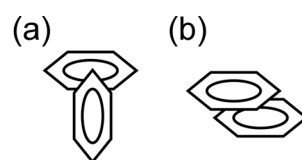


図1 (a) T型及び、(b) 平行型ベンゼンダイマー

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、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。これらの安定化エネルギーはほぼ等しく、二つの構造異性体が競合する興味深い系である。しかし、実験的には T 型構造のみが見つかり、なぜ平行型構造が検出されない（あるいは、生成されない）のかについては解明されていない。また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。しかし、その詳細な構造や、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不明な点が多い。一方ベンゼンダイマーカチオンでは、近赤外領域に強い吸収が出現することから、二つのベンゼン環が電荷共鳴 (CR) 状態を生成していることが確認されており、その構造は二つのベンゼンが等価な平行構造であることがわかっている。

本研究ではベンゼンダイマーの構造やそのダイナミクスについての知見を得るために、その第一段階として、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イオン化後の平行型ベンゼンダイマーカチオンへの構造変化ダイナミクスを解明することを目的とした。図 2 にベンゼンダイマーのエネルギー準位図と今回の実験で想定した励起スキームを示す。

まず、励起光 ν_1 とイオン化光 ν_2 を遅延時間なしに入射した場合、生成されるイオン状態の初期構造は基底状態の T 型構造を保っていると考えられるため、平行型構造である電荷共鳴状態の形成には遅延時間が必要になるはずである。一方、上述のようにベンゼンダイマーは S_1 において平行型エキシマーを形成するため、励起光 ν_1 から遅延時間 Δt_{UV} を置いてイオン化光 ν_2 を入射すると、エキシマー形成が進行するため平行型のエキシマーがイオン化されると考えられる。この場合、平行型から平行型への遷移であるため、イオン化直後から電荷共鳴

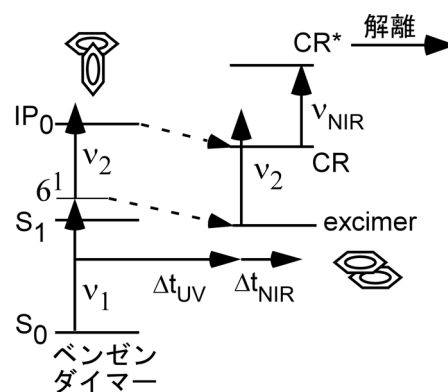


図2 ベンゼンダイマーのエネルギー準位図と励起スキーム

状態が生成されるはずである。本研究では、これら二つの過程を追跡するために、ピコ秒ポンプ-プローブ法を適用して、ベンゼンダイマーの S_1 経路の二波長二光子イオン化後の電荷共鳴状態の生成の実時間観測を試みた。

【実験】 -10°C に冷却したベンゼンをネオンガスに希釈し、超音速分子線中にベンゼンダイマーを生成し飛行時間型質量選別器を用いて検出した。Ti/S レーザーを再生増幅した光を三つに分け、それぞれ光パラメトリック発振器により波長変換し二つの紫外光 (ν_1 , ν_2) 及び、近赤外光 (ν_{NIR}) の ps パルスを得た。ベンゼンダイマーを $S_1 6^1_0$ バンド経路で二波長二光子イオン化し ($\nu_1=259.4\text{ nm}$, $\nu_2=270\text{ nm}$)、電荷共鳴遷移に共鳴した近赤外光 ($\nu_{\text{NIR}}=920\text{ nm}$) を導入した。電荷共鳴遷移によりベンゼンダイマーが 100 % 解離することを利用して、電荷共鳴状態の生成をベンゼンダイマーの減少及び、解離フラグメントであるベンゼンイオンの増大として検出できる。 ν_1 と ν_2 の間の遅延時間 (Δt_{UV}) 及び、 ν_2 と ν_{NIR} の遅延時間 (Δt_{NIR}) をそれぞれ変化させ、電荷共鳴遷移の時間変化を測定した。

【結果】 図 3 にベンゼンカチオン及びベンゼンダイマーカチオンの強度をモニターして得られた、電荷共鳴遷移の時間発展を示す。(a) に示したベンゼンダイマーの信号強度は単調に減衰した後、約 3 ps 後に一定になっており、イオン化の Franck-Condon 領域から単調に電荷共鳴状態が生成していることがわかる。一方、解離フラグメントであるベンゼンカチオンをモニターした(b)では、立ち上がり後にわずかに減少が見られ、その後一定になっている。この減少の開始点はベンゼンダイマーのディップが一定になり始める点と一致しており、ベンゼンダイマーからの寄与ではないと考えられる。イオン化光 ν_1 と近赤外光 ν_{NIR} との多光子吸収により、ベンゼン多量体からのフラグメントが混入しているためではないかと考えている。

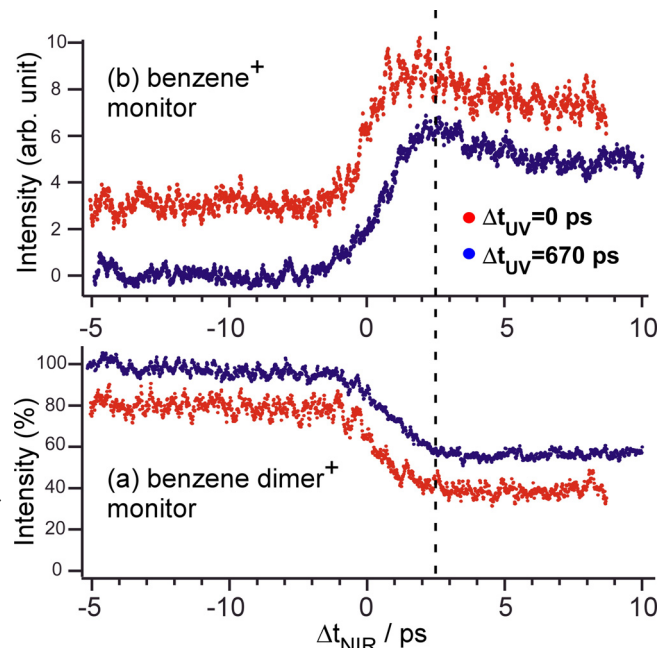


図 3 ベンゼンダイマーの電荷共鳴遷移の時間発展 (a) ベンゼンダイマー検出、(b) ベンゼン検出

また、励起光 ν_1 とイオン化光 ν_2 の間の遅延時間 $\Delta t_{\text{UV}} = 0$ 及び 670 ps において測定を行った結果、 $\Delta t_{\text{UV}} = 0 \text{ ps}$ の方がわずかに電荷共鳴状態の生成速度が速いことがわかった。これは S_1 状態での平行型エキシマーへの構造変化ダイナミクスを反映したものと考えられる。しかし、実験結果は遅延時間 Δt_{UV} を置かない方が電荷共鳴遷移の生成が速くなっており、想定した機構とは逆になっている。このことから、ベンゼンダイマーの電荷共鳴状態の生成機構はより詳細な検討が必要と考えられる。