レーザー解説

ベンゼンのレーザーフォトリシス

中 島 信 昭 *

(1981年 4 月15日 受理)

Laser Photolysis of Benzene

Nobuaki NAKASHIMA

(Received April 15, 1981)

1. はじめに

分子と光の相互作用や光反応初期過程の研究は太陽エネルギー利用, 光生物反応, 有用な物質の合成等の基礎として重要である。ナノ, ピコ秒レーザーによるフラッシュフォトリシス法は有機化合物の光反応を含む励起状態の動的挙動に対し最も直接的で重要な情報を与える¹⁾。多くの有機化合物の中でベンゼンは最も基本的有機化合物の一つであり, 従って常に新しい技術で詳しく調べられて来た²⁻⁷⁾。レーザーの出現により1960年代の後半からいくつかの問題が解決された。ことに最近強力紫外レーザー (エキシマーレーザー, Nd レーザーの4倍波) が用いられるようになり更にいくつかの重要な問題が解決された。

本稿ではナノ秒レーザーフォトリシス法について紹介すると共に, ベンゼン光化学に関する代表的問題とその解決について, 現状を述べることにしたい。

2. レーザーフォトリシス¹⁾

一般に有機分子の蛍光輻射寿命は1~数百ナノ秒であるから, それらの状態の研究や光化学反応を調べるにはナノ, ピコ秒の時間領域での

研究が重要となる。基本的な測定量としては蛍光の時間変化及び中間体の吸収スペクトルとの時間変化がある。しかし, 反応生成物が励起状態でその発光が観測できる系は少ない。従って, 後者の吸収スペクトルを測定する方が, S/N が良くないけれども情報量が多い。

1960年代の後半にQスイッチレーザーの出現によりナノ秒レーザーフォトリシスが可能となり, 70年代の前半にピコ秒レーザーフォトリシス法が可能となった。最近使われている紫外線レーザーを表1に紹介する。

実験には例えばエキシマーレーザー248nmの場合は50mJ/cm²程度の光量が必要となる。1cm³に吸収されたとすると平均励起分子濃度は1×10⁻⁴Mとなる。分子吸光係数が10⁴程度の許容遷移であればモニター光は90%吸収されることになる。要するにかなりの高出力のレーザーが必要な実験である。

基本的分子であるベンゼンについてはピコ秒レーザーフォトリシスによる研究はまだほとんどない²³⁾。その理由の一つはベンゼンを励起する為には260nm以下の紫外光が必要であるにもかかわらず, 強力なピコ秒パルスは容易に得られないことである。

ナノ秒レーザーフォトリシスの光学系をFig.

*分子科学研究所 (〒 444 愛知県岡崎市明大寺町)

*Institute for Molecular Science, (Myodaiji, Okazaki, 444 Japan)

Table. 1. ns ~ps Lasr photolysis

Laser	Wavelength/nm	Pulswidth/ns	Output/mJ	Example
Ruby (ps)	347	0.03	5	exciplex ¹⁾
YAG (ps)	266, 355	0.015	2 (4 ω), 5 (3 ω)	stilbene ¹⁾
Ar-Dye	307	0.0005	0.1	stilbene ¹⁾
YAG(ns)	266	5	50(4 ω)	benzene ⁹⁾
Excimer	157, 193, 248	15	200(KrF)	benzene ^{8, 11)}

Fig. 1. Schematic diagram of ns laser photolysis.
Xe: pulsed Xe lamp, L: lens, S: sample,
HM: half mirror, M: monochromator, T:
trigger, DC: delay circuit, and Ex: excimer
laser.

1に示した。これは気相ベンゼンのフォトリスに用いた光学系である。エキシマレーザー(KrF)を励起光源としスペクトルランプは同期したXeフラッシュランプである。2台の分光器を用いるがその内一台はスペクトルを規格化する為に利用している⁸⁾。その他、最近ではS/Nを1発の信号で1%の変動が議論できるまで高めたり⁹⁾、コンピュータ付オシロスコープでデータ処理の信頼性を向上させたシステム等が発表されている¹⁰⁾。マルチチャンネル(波長、時間について)システムの導入は今後の課題であろう。

3. ベンゼンの励起状態

ベンゼンの3つの電子状態($^1B_{2u}$: 4.7eV, $^1B_{1u}$: 6.2eV, $^1E_{1u}$: 6.9eV)は基底状態からの吸収スペクトル等で詳しく研究され、確定していた。4つ目の $\pi-\pi^*$ 電子励起状態とされる 1^1E_{2g} 状態はHückelの分子軌道でも $a_{2u} \rightarrow e_{2u}$ 遷移として予想されている。しかし、そのエネ

Fig. 2. a) Energy diagram of benzene. Dotted lines are determined by laser spectroscopies
b) Hückel molecular orbital of benzene.

ルギー位置等に関し、明確な実験的証明がなかった。種々の測定の試みにもかかわらず1/4世紀以上にわたって不明で、最近では“elusive”(つかまえてごろのない) 1^1E_{2g} 状態と呼ばれていた。“g”状態であるから基底状態から禁制従って2光子許容の遷移であり、当初からFig. 2(b)に示すような2電子励起的性格であることが理論的にも予想されていた。従って、最低励起一重項状態($^1B_{2u}$)からの吸収スペクトルを測定すればその位置が明らかにできるものと期待される。エキサイマレーザー(KrF)によるナノ秒レーザーフォトリスにより 1^1E_{2g} のみならず 2^1E_{2g} も明らかにされた^{8, 11)}。

ベンゼンの励起状態からの吸収スペクトルの測定は'60年代の終りの頃ThomasやJoussot-Dubienらにより試みられた。しかし、彼らの実験では濃度が高かった為エキサイマ(励起二量体:(BB)*)からの吸収スペクトルを見ていた。ベンゼンの濃度が高いと500nm付近にエキサイマによる吸収($^1E_{1u} \leftarrow ^1B_{1g}$)が見える。Fig. 3に示すように、低濃度で測定することによりベンゼンモノマーによるスペクトルが得られ

Fig. 3. Concentration dependence of transient spectra.

た。全波長領域についての結果を Fig 4, 5 に示す。計算で予測される2つの $^1E_{2g}$ の位置及び既に知られている $^1E_{1u}$ を Fig. 4 の下に示した。25000 cm^{-1} 付近の肩又はピークを $^1E_{2g}$, 37000 cm^{-1} を 2^1E_{2g} , 17000 cm^{-1} のピークは振電相互作用によって許される $^1E_{1u} \leftarrow ^1B_{2u}$ と帰属できる。

最近3光子イオン化法で $^1E_{1g}$ リドベルグ状態が 6.33 eV に報告されている¹²⁾。 $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルでは $^1E_{1g} \leftarrow ^1B_{2u}$ の遷移は見られなかった。その理由は多光子イオン化では $^1A_g \rightarrow ^1E_{1u} \rightarrow ^1E_{1g} \rightarrow$ イオン化の3光子過程と考えられるから $^1E_{1u} \rightarrow ^1E_{1g} \rightarrow$ イオン化の効率が $^1E_{1g} \leftarrow ^1B_{2u}$ に比較して大きいと考えられる。

$^1E_{1g}$ を確定する目的の2光子吸収の実験が多数行なわれている。しかし、それらの研究は基底状態($^1A_g, S_0$) から 7.4eV まですこで測定された $^1E_{2g}$ (7.8eV) に達していない。 $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ への2光子吸収等を観測しているものと思われる¹³⁾。

結局レーザーが出現して新しく発見されたベンゼンの電子励起状態は $1E_{1g}$, $2E_{1g}$ の2つの $\pi-\pi^*$ 及び $^1E_{1g}$ のリドベルグ状態である。これらの実験事実はベンゼンが一つの典型的分子であるために、光反応の機構、多光子分光、理論との比較等に有用である。

4. 第3チャンネル

縮合多環化合物の最低励起一重項状態では蛍光収量 (ϕ_f) と三重項への項間交差 (ϕ_{isc}) が

Fig. 4. Time-resolved absorption spectra of benzene in cyclohexane ($4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$) vs monitoring light energy. Upper spectrum (ϕ) taken immediately after excitation, corresponds to $S_n \leftarrow S_1$ transition. Lower spectrum ($*$) taken 160 ns after excitation, corresponds to $T_n \leftarrow T_1$ transition.

Fig. 5. Transient spectra at the peak of the laser pulse ($t = 0$). At 21 Torr ($\circ$) and at 56 Torr ($\bullet$). These are normalized at 43500 cm^{-1} .

主な過程でそれらの和は $\phi_f + \phi_{isc} \approx 1$ となる場合が多い。気相ベンゼンの場合も過剰の振動エネルギーがない波長 (266.8nm) で励起すると $\phi_f = 0.22$, $\phi_{isc} = 0.75$ となり両者の和は1に近いが、短波長側ではこの和が小さくなり242nm以下の波長では實際上0となる。 S_2 , S_3 励起 ($\leq 210\text{nm}$) では化学反応の為であることが確められている。 S_1 励起では反応率は小さくベンズパレン (c1ccccc1) が数%のできるのみである。従って、蛍光、三重項への項間交差とは異

Fig. 6. Absorption spectrum of gaseous benzene and a rough sketch of fluorescence quantum yield.

る第3の過程があることになり“第3チャンネル”と呼ばれている¹⁴⁾。ベンゼンの $S_1(^1B_{2u}) \leftarrow S_0(^1A_g)$ の吸収スペクトルと蛍光収量減少の波長依存性をFig. 6に示した。このような現象はベンゼンに限ったことではなく、トルエン、アニリン、ナフタリン等で知られ、一般的に見られる。

KrF レーザーは248nm であるから100%第3チャンネルの所を励起しているわけではないが、励起直後の中間体の吸収スペクトルを測定することにより何が生成しているかが判断できる。結果をFig. 7, 8に示した。結局三重項の吸収($T_n \leftarrow T_1$)は不明であったが、試料の温度上昇が観測された¹⁵⁾。Fig. 7, 8に見られるスペクトルの時間変化、次のスキームで表わされる。

ここで248nm 最低励起一重項より2200 cm^{-1} 上に励起することになる((1)式)。振動励起されたベンゼン (S_1^{**}) は基底状態のベンゼン (S_0) と衝突してボルツマン分布 (S_1^*) に移行する。(3)式が第3チャンネルを示し、 S_1^{**} はおそら

Fig. 7. Time-resolved transient absorption spectra of gaseous benzene at 21 Torr. Delay times are from the peak of the laser pulse.

く寿命の短い三重項を経て基底状態の振動励起状態 (S_0^{**}) となる。 S_0^{**} は S_0 の衝突で熱平衡状態に達する (S_0^*)。勿論(5)式のように蛍光を発する過程もある。Fig. 7, 8の $t=0, 10$ ナノ秒のスペクトルは大部分 $S_n \leftarrow S_1$ 吸収を示している。数十ナノ秒から160ナノ秒では(3), (4)で示される過程により温度が上昇し複雑な構造が出現する様子を表わしている。温度上昇により、高い振動励起状態へも分布することになることが、スペクトル変化の原因である。これは通常の吸収スペクトルでシミュレーションできる。Fig. 8の一番下の図は高温 (76°C) のスペクトルから常

Fig. 8. Time-resolved transient absorptions spectra. Difference (76°C-26°C) spectrum. Each horizontal line with wavelength markers gives a zero optical density.

温 (26°C) のスペクトルを差し引いたものを示している。定量性に関しては問題があるものの、160 ns 後のスペクトルの形をよく説明している。(3)で三重項を経ることを仮定しているのは酸素を 700 Torr 添加しても同様の現象が見られるからである。シス-2-ブテン, SF₆等の多原子分子を添加すると添加気体への振動エネルギーの移動とベンゼンへの移動が競争になり、温度上昇の効果は小さくなった。このように第ゼロ次近似の答では、第3チャンネルの行き先は式(3)で示される様なルートで基底状態の高い振動励状態ができる過程と思われる。寿命の短い反応中間体も予想されていたが、スペクトル的には確認できなかった。第3チャンネルの最終的結論は242nmで励起して($\phi_f + \phi_{isc} \sim 0$, $\tau_f \sim 7$ ns) 時間分解能も1ナノ秒程度で調べることによって得られるであろう。蛍光寿命の242 nm以下の波長依存性等詳しい実験等を行なうことにより1970年前半まで盛んに議論された無輻射遷移の理論との比較検討が可能になると思われる。

溶液中のベンゼンの無輻射遷移の中味もまだ未解決である。S₂, S₃励起ではすべてが蛍光状態に帰ってくるわけではなくS₂→S₁は40%, S₃→S₁では70%が不明である。S₁に於てもシクロヘキサン中では70%, 水溶液中の無放射遷移は94%に達する。20%はベンズバレンを含む不安定反応物という説もあり、ナノ、ピコ秒のフラッシュフォトリシスで明らかにすべき問題と思われる。

4. 三重項状態

シクロヘキサン等の溶液中ではT_n←T₁吸収スペクトル (Fig. 3参照) 及び項間交差の収量 ($\phi_{isc} \approx 0.25$) 等はすでに求められている。しかし、気相の三重項に関しては充分明らかになったとは言えない。水銀ランプを励起光としたモジュレーション法でT_n←T₁スペクトルが得られているが¹⁶⁾ (231nm, $\Delta\lambda$ 5 nm), 通常のフラッシュフォトリシスではいまだにT_n←T₁吸収スペクトルは得られていない。そこでKrFレーザーによりT_n←T₁吸収を測定することを試みた。

SF₆を大量 (680 torr) に添加した実験では短い時間内に熱平衡状態に達する。報告されている量子収量 ($\phi_{isc} = 0.75$, 溶液中の3倍) を考慮すると容易にT_n←T₁が求められてよいはずである。しかし、結局 T_n←T₁吸収によるピークははっきりしなかった。吸光係数が液相から気相へ変わることによりかなり弱くなる等のためかも知れない。

気相でのりん光は観測されていないがりん光寿命の測定に関してはバイアセチルへのエネルギー移動法により $\frac{1}{\tau_p} = 5 \times 10^3 \text{ s}^{-1} + 3.6 \times 10^3 [\text{B}_{\text{torr}}] \text{ s}^{-1}$ が求められている¹⁷⁾。最近分子線, 2光子イオン化法を用いて1.1eV振動励起された Collision-free の三重項の寿命が約 470 ns と求められた¹⁸⁾。励起一重項と同様、振動励起された状態の無輻射遷移確率は極めて大きくなることを示している。

今後、励起波長を259nm, 253nmと変えて気

Table II. Photoproducts of benzene

Excitation Wavelength/nm	Products (g or <i>l</i> , %) ^a
116.5, 147.0	polymer (g, major) HC≡CH(g, 8)
183.9 (¹ E _{1u})	(g, ~50), (g, ~50)
206 (¹ B _{1u})	, , , (<i>l</i> , ratio 5:15:3)
237-260 (¹ B _{2u})	(g, 2-4), (<i>l</i> , 2) (<i>l</i> , —)

a) g: in gas phase, *l*: in solution, and yield

相のフラッシュフォトリシスを行い、気相三重項の性質を明らかにしていく必要がある。

5. 光反応

ベンゼンの単分子光反応は異性化反応とベンゼン環の開裂反応があり、生成物及びその収量は励起波長により大きく影響を受ける³⁾。代表的単分子反応を表Ⅱに掲げる。

気相 S₀ 励起で生成するフルベンは添加気体 N₂ ガスの影響を受け、N₂ ガスの圧力の増大に伴って一度増加し次には減少することが50気圧まで調べられている¹⁹⁾。このようなことから2種類の反応中間体が提案されている。これに対し気相 S₁ 励起では添加気体の影響は顕著でない。242nm では実質上 $\phi_f + \phi_{isc} \sim 0$ であるが、この付近の励起でも反応収量はやや増大することなどから反応は振動励起状態から生じるとされている。溶液中の光反応も異性化に関しては緩和した蛍光状態からの反応でなく振動励起状態からの反応、又、206nm 励起で生成するデュワーベンゼンは S₂ 経路の反応とされている。

ナノ秒レーザーフォトリシスによる明確な反応過程の追跡は今後の課題である。シクロヘキサン溶液にレーザー光を照射して得られた反応物のスペクトルを Fig. 9 に示す。270nm 以下の

Fig. 9. Photoproducts of benzene in cyclohexane 4.6×10^{-3} M by an excimer laser. Degassed solutions (2 ml) were irradiated by 70 shots of a 248 nm, 40 mJ, 15 ns pulse.

スペクトルはヘキサトリエンに似ている。気相では (Fig. 10) は振動励起状態ではなく、S₁ 経路の生成物が得られた。ベンゼンの3つの異性体 (, ,) とは異なるものであった。同定は今後の課題である。

化学者の研究目的の一つは反応の理解にある。State-to-State chemistry は簡単な分子について盛んであるが、ベンゼンの反応に関しては励起状態と反応生成物との関係は電子状態についてさえ推定の域を出ない。反応過程の直接測定が待たれる。それには紫外外部でしかも精度の高いナノ、ピコ秒のフラッシュフォトリシスが必要となる。

6. 気相と溶液の間

気相と液相で光反応を含む励起状態の挙動は既に述べて来たように大きく異なる。例えば“第3チャンネル”は気相のみの現象であるし、デュワーベンゼンの生成は溶液のみで知られている。これらの差は溶媒が励起状態の過剰エネルギーを奪い、“かご”効果で知られるように分子の動きを押えるためであろう。単純にこのような作用だけならば気相-溶液間は連続であることが予想される。実際にヨウ素分子の分解反応、シクロヘプタトリエンのトルエンの異性化反応では高圧下の反応と溶液間で連続であることが確かめられている²⁰⁾。ベンゼンの励起状態の挙動はどうであろうか、今後の問題の一つと考えられる。

7. 霧状物質の生成²¹⁾

光による粒子の生成は1869年 Tyndall による“実験室で青空を作った”研究が最初とされており、最近ではオキシダントの研究が多数ある。レーザーによる粒子の生成としてはセシウムと水素の系²²⁾ 等数例知られている。気相ベンゼンをエキシマーレーザーで照射しても霧状物質の生成が認められた。(Fig. 11)。種々の測定から粒子の直径は2~6 μm 、100mJ/cm²のKrFレーザーにより生成する数は10⁵ヶ/cm³と求められた。レーザー光強度の2乗に比例し霧の散乱は強くなり、酸素がこの生成を容易にする。2光子励起の光反応はベンゼン環の開裂反応であると考えられ、酸化されると蒸気圧が数桁低く

Fig. 10. Transient photoproduct taken at 160 ns after excitation. Mixture of benzene (21 Torr) and cis-2-butene (680 Torr) was irradiated by a KrF laser.

Fig. 11. Mie scattering by particles produced from gaseous benzene excited by a KrF laser. a) Sample cell before irradiation, b) after irradiation of 40 Torr of benzene and 2 Torr of oxygen. The size of the sample cell is 1.0×1.0×1.0 cm³. The area of the laser beam is 2.5×0.5 cm². The sample is irradiated without focusing beam.

なることが期待される。この為Nucleation が起り易くなったと理解される。

8. むすび

ベンゼンは基本的分子であるから常に最新の技術を駆使し研究されて来たが、以上述べて来たように励起状態の緩和過程、気相の三重項状態、光反応等で明らかにすべき点が多くある。エキシマーレーザーという強力な紫外レーザーの利用によりこれらのいくつかは解決されるであろうし、完全解決には更にパルス幅の短い紫外光等が必要と思われる。

本稿をまとめるにあたって御意見を頂いた吉原経太郎教授に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 中島, 吉原: ナノ・ピコ秒の化学, 化学総説No. 24, 学会出版センター(1979), p.83, およびこの本のいくつかの章に詳しい。

- 2) C. S. Parmenter, Adv. Chem. Phys., **22** (1972), 365.
- 3) R. B. Cundall, S. McD. Ogilvie, in Organic Molecular Photophysics, Vol. 2, edited by J. B. Birks (Wiley, New York, 1975), p. 33; R. B. Cundall, D. A. Robinson, and L. C. Pereira, in Advances in Photochemistry, Vol. 10, edited by J. N. Pitts, Jr., G. S. Hammond, and K. Gollnick (Wiley, New York, 1977), p. 147.
- 4) D. Bryce-Smith, A. Gilbert. Tetrahedron, **32** (1976), 1309
- 5) D. Phillips, J. Photochem., **1** (1972/73), 97.
- 6) 馬場：レーザーと化学反応，化学総説 No. 26, 学会出版センター (1980), p.61, 花崎, 吉原; 同上, p.153.
- 7) M. B. Robin, *Higher Excited State of Polyatomic Molecules* Vol. 2 (Academic, New York, 1975), p.209.
- 8) N. Nakashima, H. Inoue, M. Sumitani, K. Yoshihara, J. Chem. Phys., **73** (1980), 5976.
- 9) S. Tagawa, W. Schnabel, Chem. Phys. Lett., **75** (1980), 120.
- 10) N. J. Turro, M. Aikawa, J. A. Butcher, Jr., IEEE. J. Quantum Electron., **QE-16** (1980), 1218.
- 11) N. Nakashima, M. Sumitani, I. Ohmine, K. Yoshihara, J. Chem. Phys., **72** (1980), 2226.
- 12) P. M. Johnson, J. Chem. Phys., **64** (1976), 4143.
- 13) L. D. Ziegler, B. S. Hudson, Chem. Phys. Lett., **71** (1980), 113.
- 14) P. Avouris, W. M. Gelbart, M. A. El-Sayed, Chem. Rev. **77** (1977), 793; K. F. Freed, Acc. Chem. Res., **11** (1978), 74.
- 15) 中島, 吉原: 未発表.
- 16) C. S. Burton, H. E. Hunziker, Chem. Phys. Lett., **12** (1970), 352; D. Phillips, 私信.
- 17) T. Ueno, N. Kouchi, S. Takao, Y. Hatano, J. Phys. Chem. **82** (1978), 2373.
- 18) M. A. Duncan, T. G. Dletz, M. G. Liverman, R. E. Smalley, J. Phys. Chem., **85** (1981), 7.
- 19) K. Shindo, S. Lipsky, J. Chem. Phys., **45** (1966), 2292.
- 20) K. Luther J. Troe, Chem. Phys. Lett., **24** (1974), 1; S. H. Luu, J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **77** (1973), 325,
- 21) 中島, 吉原: 未発表.
- 22) A. Tam, G. Moe, and W. Happer, Phys. Rev. Lett., **35** (1975), 1630.
- 23) ピコ秒パルス (347.2nm) の2光子吸収により, ベンゼンエキシマーに帰属される吸収スペクトルの測定の結果がある。増原, 浜の上 私信。