

## 2P025

### フェムト秒紫外可視吸収分光法による CCl<sub>4</sub>/p-ターフェニル光励起二分子反応の研究

(東大院理) ○川手千枝子, 岩田耕一, 濱口宏夫

【序】励起状態の分子の挙動について今まで多くの研究がなされ、様々な溶液中でその寿命が調べられた。そのなかで、四塩化炭素中ではアントラセン、*trans*-スチルベンなどの芳香族化合物の寿命が他の溶媒中の数十分の一に短くなるという報告がなされている。この現象は四塩化炭素から塩素が遊離し、励起された芳香族化合物に付加するために起こる[1]。光励起反応として知られているのは、多くが単分子反応である。光励起によって開始される二分子反応は、他の二分子反応に理論を適用していくうえで有用であると思われる。その反応過程は、励起後すぐに塩素が付加し、その後で中間生成物である CCl<sub>3</sub> ラジカルが付加すると考えられている。塩素付加により S<sub>1</sub> 状態の分子が消費されるののために、寿命が短くなる。さらに、塩素の付加過程について、2つの可能性が示されている。S<sub>1</sub> 状態への塩素ラジカルの付加と、光イオン化後のカチオンラジカル状態への塩化物イオンの付加である。これまでの研究では反応時にカチオンラジカルは観測されていない。本研究では、より速いタイムスケールで反応を追跡することができる時間分解紫外可視吸収分光計を用いて、四塩化炭素中の光励起反応の様子、特に反応過程における溶質分子の電子状態についてさらなる知見を得ることを目的とした。

【実験】測定に用いたフェムト秒時間分解紫外可視吸収分光計を図1に示す。再生増幅器型 Ti:Sapphire レーザー (790 nm, 1 kHz) からの光を2分割し、光源として用いた。レーザー光の一方を OPA によって波長変換した後、2枚の BBO 結晶に通すことによって4倍波を得て、その後光学遅延を経て試料に集光し、励起光とした。他方は CaF<sub>2</sub> 板に集光して白色光とした。白色光をさらに2つに分け、一方は参照光とし、もう一方はプローブ光として試料に集光した。参照光とプローブ光は光ファイバーを用いて同一の分光器へと導入し、CCDを用いて両者を同時に検出した。試料溶液は 1 mm フローセル内を循環させた。

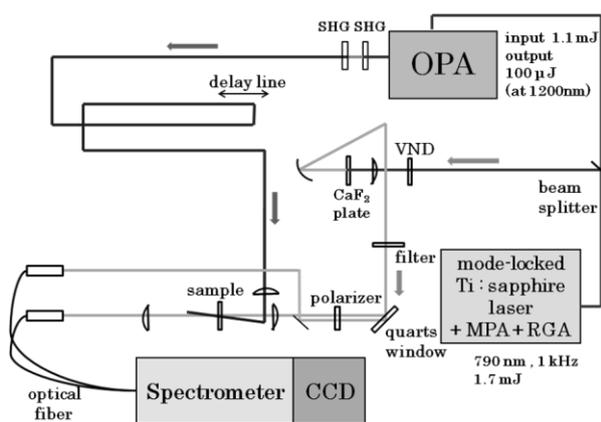


図1 装置図

この装置を用いて、四塩化炭素溶液中の溶質分子の過渡吸収スペクトルを測定した。溶質とする芳香族分子には p-ターフェニル (p-TP) を用いた。この分子は3つのベ

ンゼン環が直線状に単結合した単純な構造をしているため、反応の基礎的な情報を得るのに適している。また、定常状態と励起状態ではベンゼン環同士のねじれの角度が異なるため、将来的にこの要素の影響を調べることができるのではないかと考えた。この測定での励起光の波長は、300nm とした。

【結果・考察】 図2に吸収極大(558nm)での吸光度の変化を、図3, 4に時間ごとの

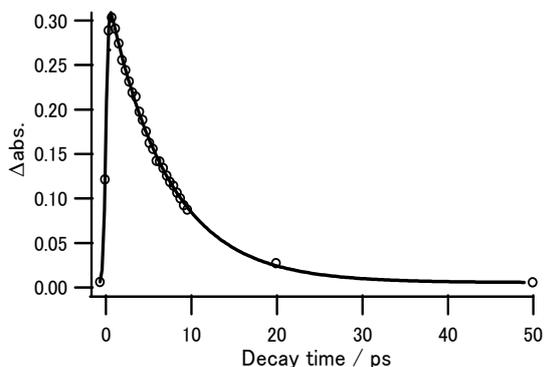


図2 吸光度変化

吸収スペクトルを示す。吸光度の変化から、四塩化炭素中での  $S_1$  状態の寿命は6~7 ps と求められた。これは、ヘプタンやアセトニトリル中での寿命の数十分の一の値である。*p*-TP と四塩化炭素の反応のために寿命が短くなっていると考えられる。また、スペクトル形を吸収の立ち上がり、減衰の時間領域でそれぞれ比較したが、共に大きな変化は見られなかった。0ps 付近では吸収極大が低波長側にあるが、それは

他の溶媒中でもみられる傾向である。また、*p*-ターフェニルのカチオンラジカルは426,462nm に吸収を持つと言われるが、そのような吸収は見られない。その波長領域にも小さな吸収があるが、 $S_1$  状態の吸収と減衰の速度が同じ程度であるため、過渡吸収がその領域まで伸びているのではないかとと思われる。よって、 $S_1$  状態の分子のみが現れているのだと考えられる。反応の過程でカチオンラジカルが現れないことから、この実験結果は、塩素の付加過程においては、芳香族分子はカチオンラジカルを経由せず、 $S_1$  状態のままで塩素ラジカルの付加を受けるという考えを支持している。今回の研究によって、速い時間領域における反応のなかでカチオンラジカルは生成しないことが分かった。

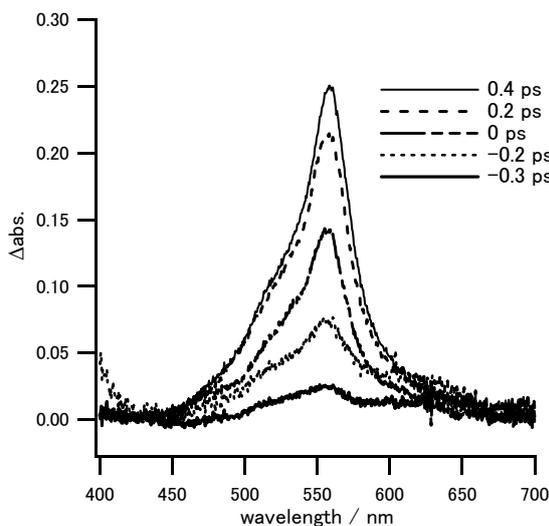


図3 吸光度変化 (-0.3~0.4ps)

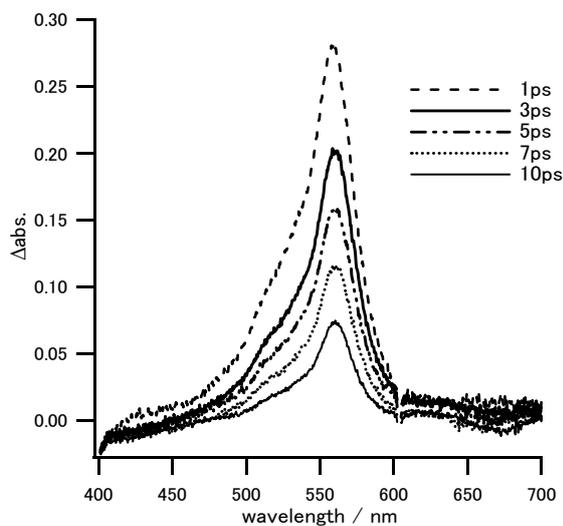


図4 吸光度変化 (-0.3~0.4ps)