

3P037

フェムト秒パルス二段励起によるフェニレンジアミン誘導体の

光イオン化ダイナミクスの観測

(阪大院基礎工) ○古賀 雅史・米田 勇祐・五月女 光・宮坂 博

Observation of photoionization dynamics of a phenylenediamine derivative induced by femtosecond double-pulse excitation

(Osaka Univ.) ○Masafumi Koga, Yusuke Yoneda, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka

【序】光イオン化は最も基礎的な光化学反応の素過程のひとつである。気相に比べて低いエネルギーでイオン化が進行する凝縮相においては、イオン化を行う分子周囲の媒体の分極や溶媒和の寄与が重要な役割を果たしていると考えられてきた。特に *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) のように低いイオン化ポテンシャルを持つ溶質系については、蛍光状態や余剰エネルギーに依存したイオン化過程なども報告されている。本研究では、溶液系のイオン化における媒体の応答を明らかにすることを目的とし、逐次二光子励起により生成した高励起状態からのイオン化過程を対象に、フェムト秒パルス二段励起による過渡吸収分光測定を行った。

【実験】再結晶により精製した TMPD をアセトニトリルに溶解させた系を試料溶液とした。Ti:sapphire 再生増幅器 (800 nm, 100 fs, 1 W) により励起された 2 台の非同軸光パラメトリック増幅器 (fwhm 20 fs) の出力 (それぞれ 680 nm, 980 nm) を測定に用いた。680 nm の出力は極薄の非線形結晶を用い 2 倍波である 340 nm に変換し 1 番目の励起光とし、残りの 680 nm のパルス光を



Figure 1. Molecular structure of TMPD.

2 番目の励起光とした。980 nm の出力は CaF₂ 板に集光照射することで 380-940 nm に渡るフェムト秒白色光を発生させ、過渡吸収スペクトルを測定するための観測光とした。1 番目の励起光 (pump1 : 340 nm) は TMPD の S₁-S₀ 遷移に、2 番目の励起光 (pump2 : 680 nm) は S_n-S₁ 遷移に共鳴する。Figure 2 に示したように、pump1 は pump2 より 10 ps 先に照射され、遅延時間は pump2 と probe との時間差として定義した。

【結果と考察】Figure 3 (a) に TMPD / アセトニトリル溶液のフェムト秒過渡吸収スペクトルを示す。このとき、pump1 のみ照射されたときの過渡吸収スペクトル (青線) は、S_n-S₁ 吸収に帰属される。一方、pump1 に続いて pump2 を照射した際の過渡吸収スペクトルでは、S₁ 状態吸収が減少し、代わりに 650 nm より短波長域の吸光度がわずかに増加した。この pump2 照射により

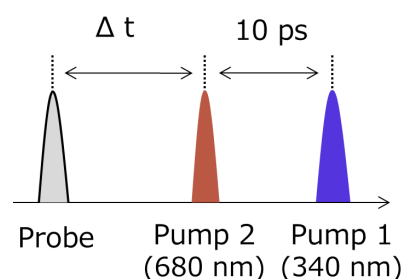


Figure 2. Pump pump probe pulse sequence used in double-pulse experiment.

引き起こされるスペクトル変化とその時間発展をより詳細に解析するために、pump1, pump2

両方照射されたスペクトルから、pump1 のみが照射されたスペクトルを差し引いた差スペクトルを導出し Figure 3 (b)に示した。635-800 nm の負の信号は、 S_1 状態のブリーチングに帰属され pump2 により S_1 状態のポピュレーションが減少していることを示す。また光励起後数百フェムト秒以降で、650 nm より短波長側の波長域で増加する吸収帯は TMPD カチオンによるものである。この結果は、pump2 照射により生成した高位励起状態においてイオン化が起こりカチオンが生成していることを示している。

Figure 3 (c)に、これらの過渡吸光度の時間変化を示す。 S_1 状態のブリーチングの回復は 100 fs の時定数で進行し、その後一定成分が残る。これは pump2 照射により生成した S_n 状態が、100 fs の時間スケールで S_1 状態に緩和する経路と、それと競合するイオン化する経路の2つがあることを示している。一方、TMPD カチオンの吸収波長に対応する Figure 3 (d)では、 S_1 状態のブリーチングとは異なり、300 fs の時定数で吸収が立ち上がる様子が確認された。このことから S_n 状態から直接イオン化するのではなく、有限の寿命の中間体を経てカチオンが生成することが示唆される。発表ではこの高位励起状態ダイナミクスに対する pump2 の励起波長、溶媒の極性の有無、電子捕捉剤の効果についても議論する。

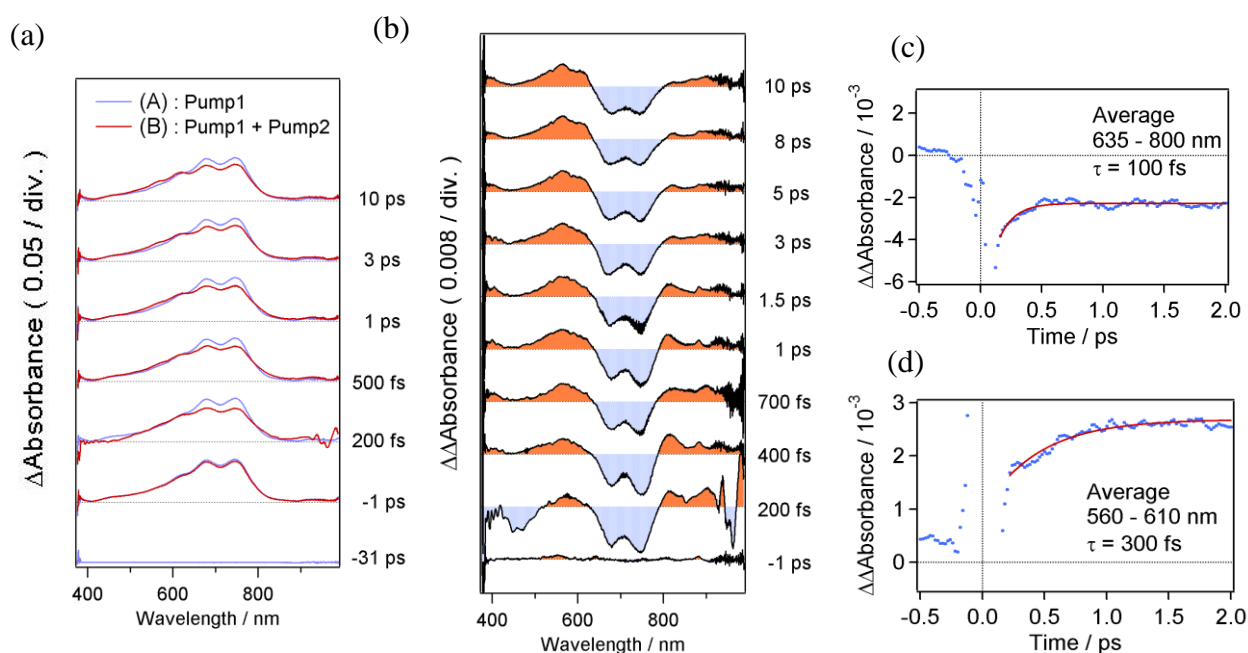


Figure 3. (a) Transient absorption spectra of TMPD in acetonitrile excited only with pump1 (A) and with both pump pulses (B). Excitation wavelength for pump1 and that for pump2 were respectively tuned at 340 and 680 nm, respectively. The delay time was defined as a time interval between pump2 and probe pulses. The delay of pump1 was fixed to be -10 ps. (b) Difference spectra between (A) and (B). (c), (d) Time profiles of transient absorbance averaged over 635-800 nm and 560-610 nm, respectively.