

フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した  
溶液中の *trans*-スチルベンの光イオン化過程<sup>1</sup>学習院大理○梶田瑞穂<sup>1</sup>, 高屋智久<sup>1</sup>, 岩田耕一<sup>1</sup>**Photoionization process of *trans*-stilbene in solution observed  
with femtosecond time-resolved near-IR spectroscopy**○Mizuho Kajita<sup>1</sup>, Tomohisa Takaya<sup>1</sup>, Koichi Iwata<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

**【Abstract】** Photoionization in polar solvents is a complex phenomenon involving a solute, an electron and surrounding solvent molecules. In polar solvents, *trans*-stilbene is ionized by photoirradiation with the generation of the *trans*-stilbene radical cation and an electron. The rise time constant of the radical cation signal is reported to be tens of picoseconds in acetonitrile: time-resolved Raman spectroscopy shows a rise time constant of 17 ps or 24 ps, while time-resolved visible absorption spectroscopy gives 38 ps. We measure time-resolved near-IR absorption spectra of electrons ejected from *trans*-stilbene in acetonitrile upon UV excitation. The rise time constant of the ejected electron signal at 1300 nm is estimated to be 0.4 ps. We discuss why the rise time constants of the electron and the radical cation are different from each other.

**【序】**

溶液中で、光イオン化した分子は電子を放出する。この基礎的な化学反応である光イオン化過程について、分子科学の分野でも様々な研究がなされてきた。無極性溶媒中で、電子の放出長はオンサーガー半径より小さくなると考えられている[1,2,3]。このとき、ほとんどの電子は同時に生成したカチオンと対再結合する。極性溶媒中の光イオン化には、電子およびイオンの生成に対して、周囲の溶媒が再配向する特徴がある。電子の放出長がオンサーガー半径よりも短いならば、無極性溶媒中と同様に対再結合が起こる。そのため、極性溶媒中では、イオン対の対再結合と溶媒和電子・溶媒和イオンの生成が競合すると考えられている[1,5]。

光照射から対再結合または溶媒和までの過程は、溶質分子、電子や溶媒分子など数種類の化学種が関わる複雑な反応である。溶液中の *trans*-スチルベン (*t*-SB) の二光子光イオン化反応はその機構が明らかとなっていない反応の一つである。基本的な有機分子の一つである *t*-SB の過渡種の構造や緩和のダイナミクスは、様々な分光法によって調べられてきた。極性溶媒中では、*t*-SB のラジカルカチオン生成と電子の放出をともなう二光子光イオン化が進行することが知られている。アセトニトリル溶液中では、*t*-SB ラジカルカチオンの過渡吸収の信号は 38 ps[4]、ラマン散乱の信号は 24 ps または 17 ps の時定数で立ち上がることが報告されている[1,4]。もし *t*-SB が励起された状態から直接イオン化するならば、そのラジカルカチオンが生成する際に、このような時間の遅延はみられないはずである。しかしながら、ラジカルカチオンの過渡吸収信号やラマン散乱信号の立ち上がりには時間の遅延が観測されている。そのため、ラジカルカチオンはイオン対の状態を経由して生成することが示唆されている[4]。

*t*-SB がイオン化する際に放出される電子を観測する実験は行われていない。そこで本研究では、*t*-SB がイオン化する際に放出される電子の吸収を時間分解近赤外吸収分光測定により観測した。

### 【実験方法】

アセトニトリル溶液中とヘプタン溶液中において、*t*-SB に 300 nm の紫外光を照射し、フェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した。測定に用いた装置のブロック図を Fig.1 に示す。増幅された Ti:sapphire レーザーからの出力を変換してポンプ光、プローブ光として用いた。ポンプ光は、OPA と第四高調波発生によって 300 nm に波長変換した。プローブ光には、sapphire 板に集光し発生させた白色光の 900-1550 nm の部分を用いた。ポンプ光とプローブ光は試料（フローセル）に集光した。試料を透過したプローブ光は分光器で分散させ、InGaAs アレイ検出器で検出した。

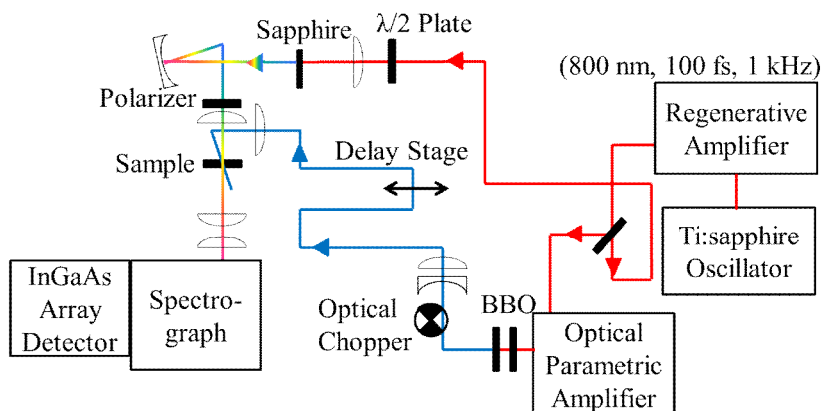


Fig. 1. Femtosecond time-resolved near-IR spectrometer.

### 【結果・考察】

アセトニトリル溶液中で *t*-SB を 300 nm の光で励起したときに放出された電子の時間分解近赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示す。観測域の吸収は、0 ps で全体的に立ち上がる。その後、1300 nm 付近に極大が現れる。Fig.2 の 2.0 ps のスペクトルで、1300 nm 付近に極大をもつ幅の広い吸収帯は、アセトニトリル溶液中の溶媒和電子の吸収帯と一致する[6,7]。アセトニトリルのみで同様の測定を行うと Fig.2 のような幅の広い吸収は観測されなかった。そのため、本実験によって観測された電子の吸収は、*t*-SB から放出された電子の吸収であると結論できる。

これまで検討されていたように、もしイオン対を経由して *t*-SB のラジカルカチオンが生成するならば、電子の信号の立ち上がりも遅れることが予想される。しかし、*t*-SB ラジカルカチオンの吸収は 38 ps の時定数で立ち上がるのに対して、電子の吸収は 0.4 ps の時定数で立ち上がる。今回得られた新たな実験結果によって、基礎的な化学反応である溶液中の光イオン化について本質的かつ未解明の問題が存在することが明らかとなった。

### 【参考文献】

- [1] T. Nakabayashi, S. Kamo, H. Sakuragi, N. Nishi, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8605 (2001).
- [2] L. Onsager, *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
- [3] Y. Hirata, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **95**, 1640 (1991).
- [4] H. Miki, K. Yoshida, C. Kawate, R. Shimada, T. Takaya, K. Iwata, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **527**, 27 (2012).
- [5] Y. Sasaki, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **110**, 9179 (1999).
- [6] C. Xia, J. Peon, B. Kohler, *J. Chem. Phys.* **117**, 8855 (2002).
- [7] C. Doan, J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B* **117**, 4216 (2013).

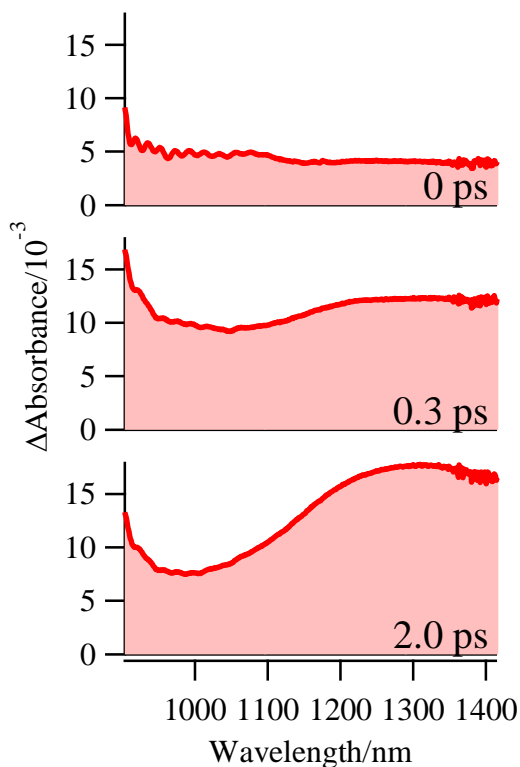


Fig. 2. Time-resolved near-IR spectra of ejected electron in acetonitrile.