

液相中における超高速多光子イオン化ダイナミクス

阪大院基礎工

○古賀雅史, 米田勇祐, 五月女光, 宮坂博

Ultrafast multiphoton ionization dynamics in condensed phase

○Masafumi Koga, Yusuke Yoneda, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka

Department of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Photoionization is one of the most important primary processes of photochemical reactions. In solution phase, polarization of surrounding media plays an important role in photoionization processes because a generated cation and ejected electron are stabilized by solvation. Some studies have indicated that ionization of aromatic molecules proceeds via specific intermediate states such as “solvated Rydberg state”^[1]. However, these states are rapidly deactivated to the S_1 state. Therefore, selective observation of the dynamics in higher excited states has been a difficult task. In order to directly elucidate the effect of the solvation on the photoionization process, we have investigated ionization dynamics of several aromatic molecules in polar and non-polar solvents by means of femtosecond transient absorption spectroscopy under multiphoton excitation.

【序】 光イオン化反応は最も基礎的な光化学反応の素過程の一つである。特に液相中ではイオン化する分子周囲の媒体による分極の寄与が重要な役割を果たしていると考えられており、「溶媒和リュードベリ状態」といったイオン化過程における中間状態の存在も示唆されている^[1]。しかしそのような中間状態は迅速に最低励起状態へ失活してしまう。そのため高位励起状態から進行する光イオン化過程を選択的に観測することは困難であった。そこで本研究では、種々の芳香族化合物を対象としフェムト秒多光子励起過渡吸収分光測定により高位励起状態から進行するイオン化過程の直接観測を試み、溶液系のイオン化における媒体の応答や、中間状態の寄与を明らかにすることを目的とし研究を行った。

【実験】 *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD, Figure 1a)を溶質として用いフェムト秒二段励起過渡吸収スペクトル測定を行った例を示す。1番目の励起光(Pump 1)として $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収波長に相当する 340 nm のパルス光を用い、2番目(Pump

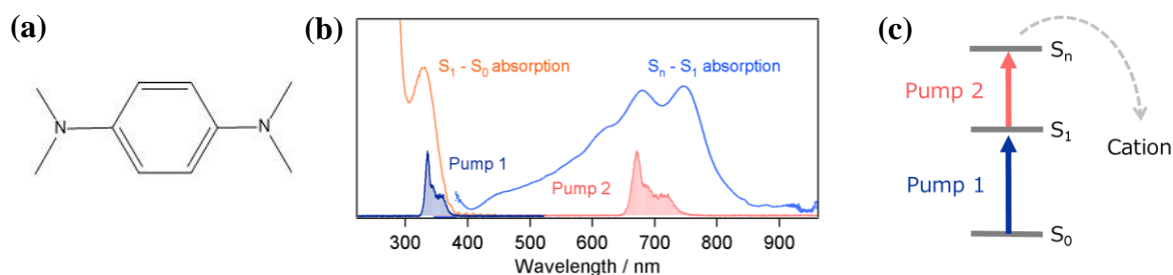


Figure 1. (a) Molecular structure of TMPD (b) $S_1 - S_0$ absorption and $S_n - S_1$ absorption spectra. Spectra of two excitation pulses (Pump 1, Pump 2) used in the present study were also shown. (c) Schematic diagram of photoionization via higher excited state.

2)には $S_n \leftarrow S_1$ 吸収に共鳴する 680 nm のパルス光を用いた。Pump1,2 の遅延時間を 10 ps に定め、その後任意の遅延時間でプローブ光を照射することで多光子励起により誘起される光イオン化反応過程を観察した。

【結果・考察】 Figure 2a にフェムト秒二段励起により得られた TMPD のエタノール溶液における過渡吸収スペクトルを示す。Pump2 照射直後に、650-800 nm に負の吸収、500-600 nm, 800-960 nm に正の吸収が観測された。650-800 nm の負の吸収は S_1 状態のブリーチングに帰属され、Pump2 照射により S_1 状態のポピュレーションが減少したことを示す。また 800-960 nm の吸収は一般的な振動緩和と同程度の時間スケールで減衰するため S_1 状態のホットバンドに帰属される。一方、Pump2 照射直後に生成する 500-600 nm の正の信号は、 S_n 状態の吸収に帰属できる。Figure 2b に異なる溶媒で測定した 500-600 nm における吸光度の時間変化を示す。イオン化が進行しないヘキサン中において、 S_n 状態の寿命は 200 fs と見積もられた。一方イオン化が進行するエタノール中の S_n 状態の減衰は 70 fs とヘキサン中より短いことが判明した。これはエタノール中では S_1 状態への内部転換だけでなく別の緩和経路が存在することを示唆している。さらにエタノール中において約 8 ps での新たな信号の立ち上がりが観測されている。この吸収帯は、560 nm および 610 nm に吸収極大を持ち TMPD のラジカルカチオンに帰属される。このピコ秒スケールのカチオンの生成は、イオン化が高位励起状態から直接進行するのではなく中間状態を経由して進行することを示唆している。

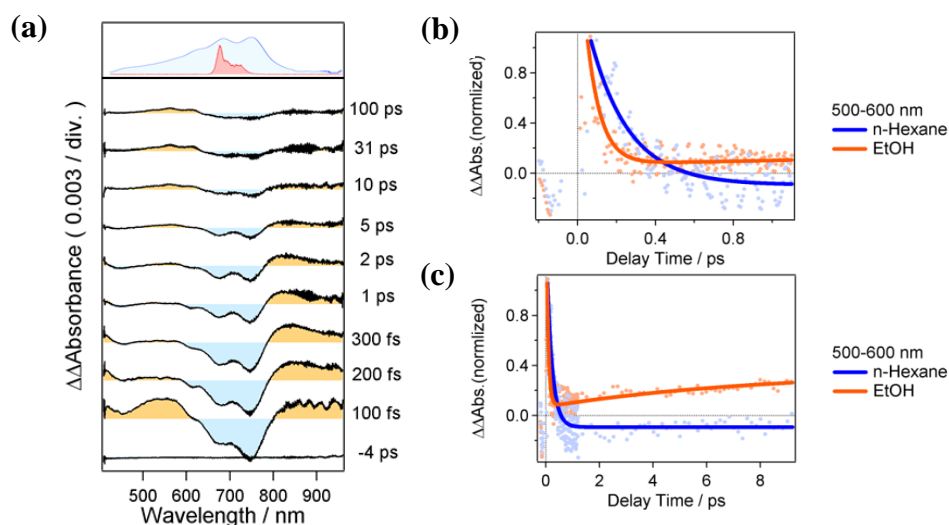


Figure 2. (a) Transient absorption spectra of TMPD in ethanol solution excited with pump1 (340 nm, 320 μ W) and pump2 (680 nm, 740 μ W). The delay time was defined as a time interval between pump2 and probe pulses. The delay of pump 1 was fixed to be -10 ps. The spectrum of pump 2 (red) and transient absorption spectrum observed at 10 ps after irradiation of pump1 (blue) are also shown. (b), (c) Time profiles of transient absorbance changes of TMPD in ethanol (orange lines) and *n*-hexane (blue lines) averaged over 500-600 nm.

【参考文献】

[1] M. Ottolenghi *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *12*, 339.