

時間分解可視近赤外分光法で測定した SDSミセル水溶液中での*trans*-スチルベンの光異性化と光イオン化

¹学習院大理

○御領紫苑¹, 沖野隼之介¹, 高屋智久¹, 岩田耕一¹,

Photoisomerization and Photoionization of *trans*-Stilbene in SDS Aqueous Solution Observed by Time-resolved Visible-near IR Spectroscopy

○Shion Goryo¹, Shunnosuke Okino¹, Tomohisa Takaya¹, Koichi Iwata¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 We observe the photoisomerization reaction of *trans*-stilbene in SDS aqueous solutions with time-resolved visible-near IR absorption spectroscopy. *trans*-Stilbene, insoluble in water, is solubilized in the hydrophobic portion of a SDS micelle. After the photo-irradiation, an absorption band of S₁ *trans*-stilbene is observed at 587 nm. The S₁ lifetime is about 100 ps, which corresponds approximately to the lifetime in the hexane solution. A Broad absorption band is observed in the longer-wavelength side of the S₁ state absorption. This absorption is probably caused by hydrated electrons ejected from *trans*-stilbene on its photoionization. We observe the photoisomerization and photoionization of *trans*-stilbene solubilized in SDS micelles.

【序】 *trans*-スチルベンは紫外光を吸収し、光異性化反応をおこす。この光異性化反応の速度定数は周囲の溶媒の粘度に依存して変化するので、*trans*-スチルベンの光異性化反応の速度定数を測定すると周囲の溶媒の粘度を推定することができる。光異性化反応の速度定数は、*trans*-スチルベンの最低励起 1 重項 (S₁) 状態の寿命から算出できる。*trans*-スチルベン S₁ 状態の寿命は、多くの場合時間分解けい光分光法による蛍光寿命の測定によって求められている。

本研究では、フェムト秒時間分解可視近赤外分光法を用いて、SDS ミセルの疎水部に可溶化した *trans*-スチルベンの S₁ 状態を観測し、その寿命から SDS ミセル中の *trans*-スチルベン分子の周囲の環境を評価した。同時に、スチルベン分子の SDS ミセル中における光イオン化で生成する電子の溶媒和過程を観測することをめざした。

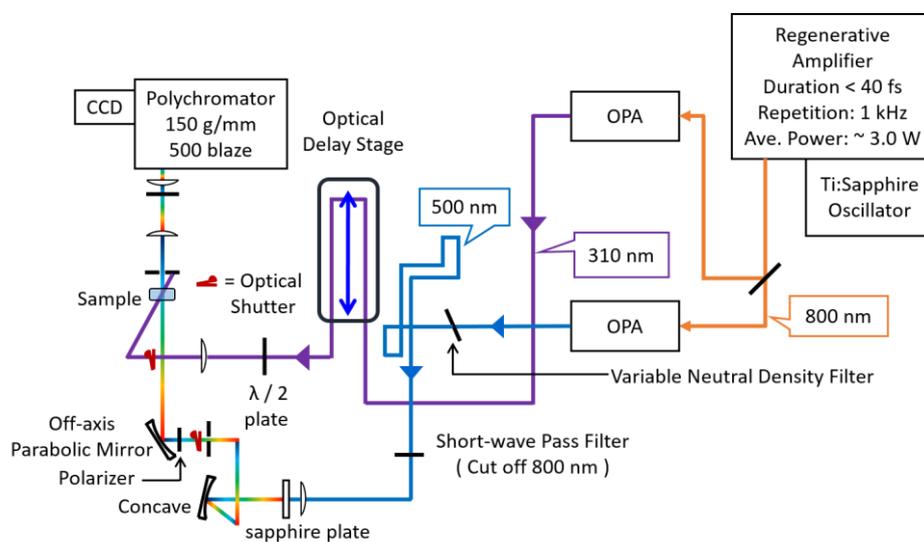


Fig. 1 Femtosecond time-resolved visible-near IR spectrometer.

【実験方法】測定に用いた実験装置を Fig. 1 に示す. 増幅された Ti:sapphire レーザーから出力された波長 800 nm のパルス光の波長を, 2 台の光パラメトリック増幅器(OPA)を用いて 310 nm および 510 nm に変換した. 310 nm のパルス光をポンプ光とした. 500 nm のパルス光を sapphire 板に集光して得られた白色光の 550-750 nm の範囲をプローブ光として用いた. 光学遅延ステージを用いてポンプ光とプローブ光の間の時間差を制御した.

【結果・考察】SDS ミセル中における *trans*-スチルベンの時間分解吸収スペクトルを Fig. 2 に示す. 587 nm 付近に吸収極大をもつ吸収帯を観測した. この吸収帯は, *trans*-スチルベンの S_1 吸収に帰属される. この吸収帯が時間の経過とともに減衰していく様子が確認され, その時定数は 100 ps 程度であった. ヘキサン溶液中での S_1 励起状態の寿命は 113 ps であることが報告されており[1], SDS ミセルの内部はヘキサン溶媒中に近い環境であることが示唆された. 587 nm の吸収帯の減衰過程では, 113 ps の成分に加えて 20 ps 以下の時定数で減衰する成分も観測された. これは, S_1 状態での振動冷却[2]を反映すると考えている.

遅延 300 ps 以降では, *trans*-スチルベン S_1 状態による吸収帯よりも長波長側に, 幅の広い吸収帯を観測した(Fig. 3). この吸収帯は *trans*-スチルベン S_1 状態が減衰した後も観測される. 吸収帯の位置と寿命から, *trans*-スチルベンの SDS ミセル中での光イオン化に伴って放出された電子の吸収帯を観測したと考えている.

【参考文献】

- [1] J. K. Rice, A. P. Baronavski, *J. Phys. Chem.* **96**, 3359 (1992).
 [2] S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **115**, 3256 (2001).

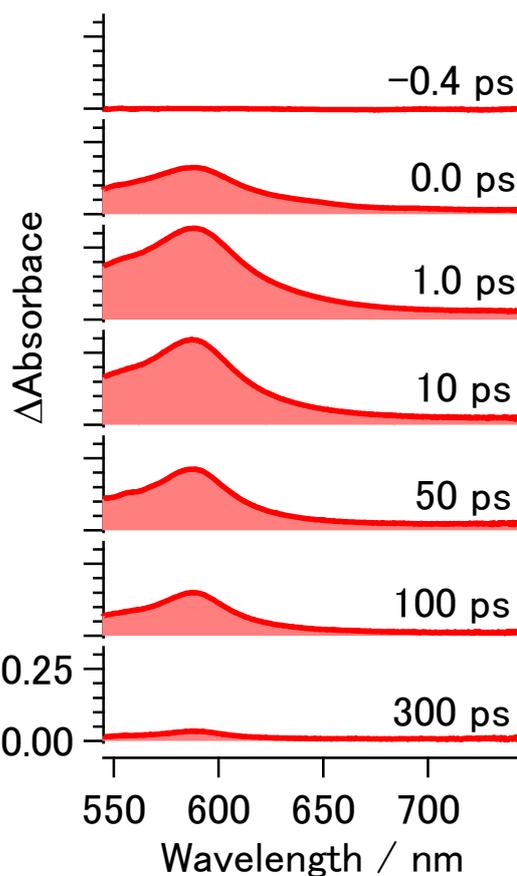


Fig. 2 Time-resolved absorption spectra of *trans*-stilbene in SDS aqueous solution at -0.4 to 300 ps.

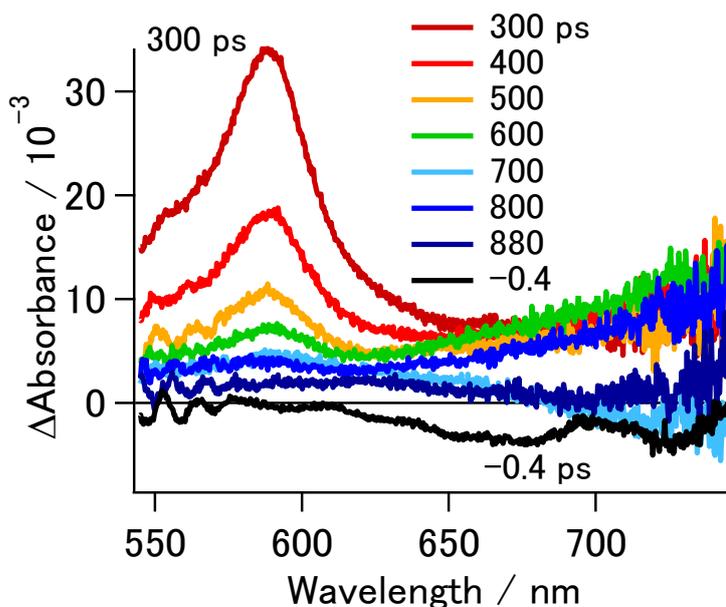


Fig. 3 Time-resolved absorption spectra of *trans*-stilbene in SDS aqueous solution at 300 to 800 ps.