

学位論文

フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で研究した
溶液中における芳香族化合物の光イオン化機構

学習院大学大学院 自然科学研究科

化学専攻 博士後期課程

梶 田 瑞 穂

目次

| | | |
|--------|---|----|
| 第1章 | 序論 | 1 |
| 1-1. | 溶液中の光イオン化過程 | 2 |
| 1-2. | 溶媒和電子 | 5 |
| 1-3. | 研究の目的と内容 | 6 |
| 1-4. | 参考文献 | 7 |
| 第2章 | 実験方法 | 9 |
| 2-1. | フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法 | 10 |
| 2-2. | 時間原点の校正 | 11 |
| 2-3. | ピコ秒時間分解ラマン分光計 | 13 |
| 2-4. | 参考文献 | 15 |
| 第3章 | フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で観測した <i>trans</i> -スチルベンのラジカルカチオンの生成に伴う電子放出過程 | 16 |
| 3-1. | 序論 | 17 |
| 3-1-1. | 極性溶媒中の芳香族化合物のラジカルカチオン生成過程 | 17 |
| 3-1-2. | <i>trans</i> -スチルベンの光誘起化学反応 | 18 |
| 3-1-3. | アセトニトリル溶液中の溶媒和電子 | 19 |
| 3-2. | 実験方法 | 20 |
| 3-3. | 実験結果 | 20 |
| 3-3-1. | 定常吸収スペクトル | 21 |
| 3-3-2. | アセトニトリル溶液とヘプタン溶液中の <i>trans</i> -スチルベンのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトル | 21 |
| 3-3-3. | 時間分解吸収スペクトルのポンプ光強度依存性 | 23 |
| 3-3-4. | 時間分解吸収スペクトルのグローバル解析 | 27 |
| 3-4. | ラジカルカチオンと溶媒和電子の時定数の違い, 光イオン化機構 | 33 |
| 3-5. | 結論 | 35 |
| 3-6. | 参考文献 | 35 |
| 第4章 | フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で観測したビフェニルの光イオン化とそれに伴うエネルギー分配 | 38 |
| 4-1. | 序論 | 39 |
| 4-1-1. | ビフェニルの光イオン化反応 | 39 |
| 4-1-2. | 余剰エネルギー | 40 |
| 4-2. | 実験方法 | 40 |
| 4-2-1. | フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法 | 40 |

| | |
|--|----|
| 4-2-2. ピコ秒時間分解ラマン分光計..... | 41 |
| 4-3. 実験結果..... | 42 |
| 4-3-1. ビフェニルのピコ秒時間分解ラマンスペクトル..... | 42 |
| 4-3-2. ビフェニルのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトル..... | 44 |
| 4-3-3. ビフェニルの励起エネルギー依存性..... | 51 |
| 4-4. 考察..... | 53 |
| 4-4-1. 電子とラジカルカチオンの減衰曲線の比較..... | 53 |
| 4-4-2. アセトニトリル溶液中における芳香族化合物の基底状態ラジカルカチオンの前駆体..... | 54 |
| 4-5. 結論..... | 57 |
| 4-6. 参考文献..... | 58 |
| 第5章 フェムト秒時間分解近赤外吸収異方性測定で評価した芳香族化合物の光イオン化に伴う電子放出..... | 60 |
| 5-1. 序論..... | 61 |
| 5-2. 実験方法..... | 62 |
| 5-3. 実験結果..... | 63 |
| 5-4. 考察..... | 68 |
| 5-5. 結論..... | 69 |
| 5-6. 参考文献..... | 69 |
| 第6章 結論..... | 71 |
| 謝辞..... | 74 |
| 研究業績..... | 75 |

第1章 序論

1-1. 溶液中の光イオン化過程

光イオン化は、光照射によって分子や原子 (M) がイオン化ポテンシャルよりも高いエネルギーを吸収したときに、電子 (e^-) を放出しイオン (M^+) になる現象である。最も基礎的な化学反応のひとつとして、様々な手法を用いてイオンの生成から消滅の過程まで活発に研究されている。



気相では分子の密度が低いため、生成するカチオンや電子と他の分子との相互作用を無視できる。気相でのイオン化ポテンシャル IP_g は電子をカチオンのクーロン場から引き離す（分子から無限遠まで移動する）のに必要な運動エネルギーとなる。イオン化ポテンシャル以上のエネルギーを照射されたならば、イオン化収率はおよそ 1 で反応が進行する。

対して、溶液中では分子の密度が高いため、カチオン、電子、溶質分子、溶媒分子の間で複雑な相互作用が起こり、気相中のイオン化と異なる興味深いイオン化過程が

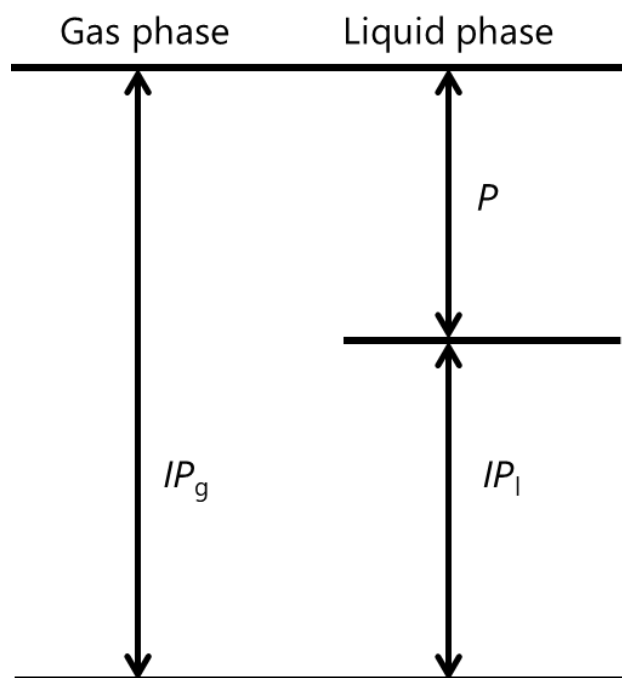


図 1-1 気相と液相中のイオン化ポテンシャル。液相では電子とカチオンが安定化されるためイオン化ポテンシャルが低くなるといわれている。

進行する．溶液中のイオン化ポテンシャルは気相中のそれよりも低くなり¹⁻³，気相のイオン化ポテンシャル IP_g と分極エネルギー P を用いて

$$IP_1 = IP_g - P \quad (1-2)$$

と表される^{4,5} (図 1-1)．その理由は，生成する電子とカチオンが溶媒分子によって安定化されるためと考えられている．しかし，イオン化前の分子に対して決められたイオン化ポテンシャルを，電子やカチオンの安定化で説明することには疑問が残る．励起エネルギー $h\nu$ がイオン化ポテンシャルのよりも大きいとき，分子へとそれらの差に相当する余剰エネルギー

$$E = IP_1 - h\nu \quad (1-3)$$

が生じる．この余剰エネルギーは，カチオンの内部自由度と電子とカチオンの並進エネルギーとして分配される．電子はエネルギーと親カチオンを中心とし外向きの運動量をもって，カチオンのクーロン場内を拡散する．このとき，電子は分子軌道などに属さず非局在化している．拡散していく中で溶媒分子との相互作用により電子のエネルギーは溶媒へと移動する．溶媒の熱エネルギーと電子のエネルギーが等しくなることを熱平衡化といい，電子は溶媒の作る空間に局在化する．熱平衡化した電子の挙動は，溶媒の熱エネルギーとカチオンのクーロン場が等しくなる距離，Onsager 距離⁶

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \quad (1-4)$$

で特徴づけられる (図 1-2)．ただし， e は電荷素量， ϵ は溶媒の誘電率， k_B は Boltzmann 定数， T は温度である．電子が親カチオンのクーロン場を逃れる確率は，熱平衡化した電子と親カチオンの距離 (熱化距離) r_0 を用いて，

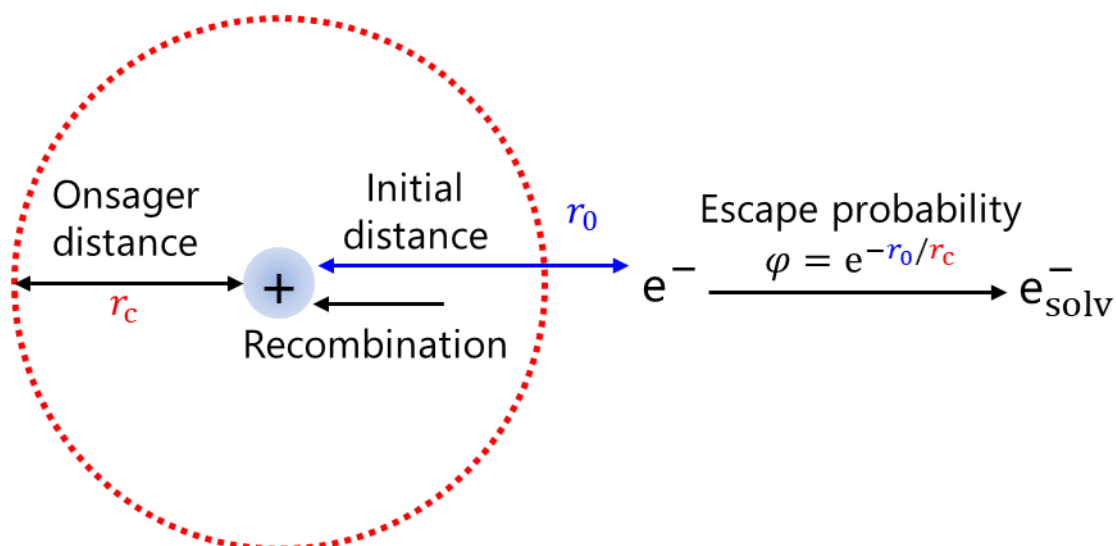


図 1-2 液相中における熱平衡化後の電子の再結合過程と溶媒和過程.

$$\varphi(r_0) = \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right) \quad (1-5)$$

と表される⁶。熱化距離が Onsager 距離よりも短いとき，多くの電子は親カチオンと再結合する。長いとき，電子とカチオンはそれぞれ溶媒和されて安定化し，電子は他のカチオンと再結合する。たとえば，10 eV 以下の励起エネルギーを用いた場合， $r_0 < 10 \text{ nm}$ 程度になることが多い⁷⁻⁹。293 K の無極性溶媒（ヘプタン）中と極性溶媒（アセトニトリル）中の Onsager 距離はそれぞれ 29.7 nm と 1.55 nm なので，電子が親カチオンのクーロン場を逃れる確率は 0.06 と 0.8 になる。液相のイオン化収率は，溶媒の存在によって気相中よりも低くなるだけでなく溶媒の物性（誘電率や温度）によっても著しく変化する。

溶媒との相互作用で特徴づけられる液相中のイオン化初期過程はフェムトからピコ秒程度で進行する。生成する電子とカチオンのダイナミクスを観測する代表的な手法としてパルスラジオリシスとレーザー分光法がある。放射線照射によりイオン化を起こすパルスラジオリシスでは，結合エネルギーやイオン化ポテンシャル（1-10 eV 程度）よりも大きい数 MeV のエネルギーが分子に与えられる。励起エネルギーの一部を受け取った電子は親分子から解離し，溶媒分子と衝突する。この衝突が溶媒分子をイオン化させ，さらなる電子放出（二次電子）を引き起こす。そのようにして生成した多数の電子やカチオンが互いに干渉しながら緩和過程が進行していく。パルスラ

ジオリシスでは時間分解能の限界から熱平衡化や極性溶媒中の溶媒和過程などの速い過程を直接観測できなかった。ただ近年、時間分解能はサブピコ秒まで到達しており^{10,11}、水中での熱平衡化過程などが報告されている^{12,13}。対して、レーザー分光法では数 eV のエネルギーで分子をイオン化させる。生成した電子に二次電子放出を引き起こすほどのエネルギーはなく、一対の電子とカチオンが起こす反応を観測することができる。また、パルスラジオリシスよりも時間分解能の発展が早かったため、速い過程に関する知見が豊富である。パルスラジオリシスでもレーザー分光でも、ひとつの分子からひとつの電子が放出されることは共通している。しかし、数 MeV ものエネルギーを照射しているパルスラジオリシスで、原子間の結合が切れずに電子が放出されることは不思議に思える。まるでこの結果は余剰エネルギーのほとんどを電子が受け取っているようにも見える。

1-2. 溶媒和電子

フェムトからピコ秒の時間分解分光法を用いて電子の熱平衡化、溶媒和、再結合、状態などに関する研究が進められている。光照射によって分子から解離した電子は特定の分子軌道に属さず、溶媒中に非局在化する。この電子は熱平衡化過程を経て溶媒和されると溶媒和電子となる。水和電子の場合、光照射後に近赤外領域で吸収帯が観測されて、溶媒和の進行に伴って電子が安定化することで、720 nm までブルーシフトする¹⁴。水和電子¹⁵⁻¹⁷に限らずアルコール¹⁸⁻²¹やアルカン⁹、イオン液体²²⁻²⁴など様々な種類の溶媒²⁵⁻²⁸を用いて系統的な研究が行われ、溶媒の物性をパラメータとして溶媒和電子の特徴が議論されている。たとえば、過渡電子が溶媒和電子になるための時間は、電子の電荷が一定なので誘電緩和時間で説明されることがある。

電子のダイナミクスが明らかになっていく一方で、溶媒和電子の吸収帯は何に由来するのかという素朴な疑問にもまだ決着がついていない。この疑問を解決するために溶媒和電子の状態について研究が行われている。構造のモデルとしてシミュレーションより、キャビティモデルが提案されている。これは電子が溶媒分子によって作られた球形の空間に制限されていると考えて、そのエネルギー状態を球形の箱に閉じ込められた粒子のそれで近似するモデルである²⁹。水和電子の吸収スペクトルは球形の

電子軌道をもつ電子基底状態 (s-like) とピーナッツ型をした電子軌道をもつ 3 つの電子励起状態 (p-like) で説明されている²⁹⁻³¹。キャビティの形は完全な球形でないため、3 つの p-like 状態の縮退は解けている。そのため、水和電子の吸収帯は幅が広く (~0.85 eV)、左右非対称な形をしている。このようなモデルに基づいて溶媒和電子の構造を、偏光依存性³²⁻³⁴、ラマン散乱³⁵⁻³⁹ 測定で実験的に調べる研究もある。しかしながら、電子の溶媒和過程と比較すると構造に関する実験的研究は少ない。

1-3. 研究の目的と内容

光照射によって、分子が電子解離を伴う高励起状態へ遷移したとき、カチオンが生成する。このイオン化初期過程において、励起光から与えられたエネルギーはカチオンと電子の間やカチオンの内部自由度内でどのように分配されるのだろうか。また、放出された電子はカチオンから離れていくということは、カチオンを中心とした外向きの運動量も受け取っていると考えられる。本研究は、光イオン化の初期過程におけるエネルギーや運動量の扱いとそれらを受け取った電子とカチオンの生成過程を明らかにすることを目的とした (図 1-3)。そのために、芳香族化合物 (*trans*-スチルベン、ビフェニル) のイオン化反応を調べた。芳香族化合物は基礎的な化合物で、それらのラジカルカチオンや励起状態についてよく調べられている。時間分解分光法で芳香族化合物の光イオン化に伴う電子の放出過程を観測し、イオン化機構を議論した。

2 章では、電子の観測に用いたフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計とラジカルカチオンの観測に用いたピコ秒時間分解ラマン分光計について説明する。3 章ではアセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンを二光子光イオン化させて、放出された電子を観測した。吸収帯の時間変化をラジカルカチオンの生成過程と比較することで、光イオン化機構を提案する。4 章では、アセトニトリル溶液中のビフェニルをイオン化させた。溶媒和電子の生成量の励起エネルギー依存性から余剰エネルギーを見積もり、生成直後のラジカルカチオンの励起状態を検討する。5 章では、アセトニトリル溶液中に放出された電子の吸収異方性スペクトルを示した。異方性の値から、溶媒和電子の電子状態や光イオン化における運動量の扱いを検討する。最後に 6 章で本研究をまとめた。

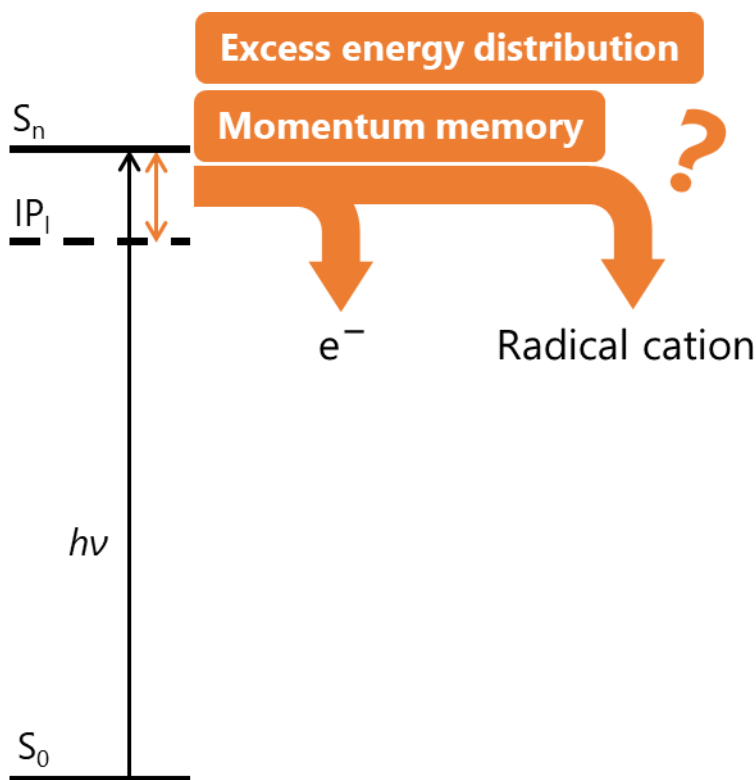


図 1-3 光イオン化初期過程.

1-4. 参考文献

- 1 G. N. Lewis and D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2801–2808.
- 2 J. H. Baxendale and P. Wardman, *Nature*, 1971, **230**, 449–450.
- 3 Y. Hirata and N. Mataga, *Prog. React. Kinet.*, 1993, **18**, 273–308.
- 4 A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand and G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **17**, 439–443.
- 5 B. Tadjikov and S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 204–212.
- 6 L. Onsager, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 554–557.
- 7 H. T. Choi, D. S. Sethi and C. L. Braun, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 6027–6039.
- 8 Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 1640–1644.
- 9 L. D. A. Siebbeles, U. Emmerichs, A. Hummel and H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9339–9347.
- 10 J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2006, **556**, 52–56.
- 11 K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa and Y. Yoshida, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2008, **597**, 126–131.
- 12 J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura and J. Urakawa, *Nucl.*

- Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2011, **637**, S24–S29.
- 13 J. Yang, T. Kondoh, K. Kan and Y. Yoshida, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2011, **629**, 6–10.
 - 14 A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin and A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 1559–1562.
 - 15 F. Y. Jou and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 2383–2387.
 - 16 R. Laenen, T. Roth and A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 50–53.
 - 17 R. Lian, R. A. Crowell and I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1510–1520.
 - 18 R. R. Hentz and G. A. Kenney-Wallace, *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 514–519.
 - 19 W. J. Chase and J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2835–2845.
 - 20 G. A. Kenney-Wallace and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2572–2586.
 - 21 Y. Hirata and N. Malaga, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8503–8505.
 - 22 J. F. Wishart and P. Neta, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7261–7267.
 - 23 R. M. Musat, T. Kondoh, M. Gohdo, Y. Yoshida and K. Takahashi, *Radiat. Phys. Chem.*, 2016, **124**, 14–18.
 - 24 M. Ye and K. Iwata, *Chem. Lett.*, 2019, **48**, 422–425.
 - 25 B. Soroushian, I. Lampre, J. Bonin, P. Pernot, S. Pommeret and M. Mostafavi, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 1705–1717.
 - 26 J. Bonin, I. Lampre, P. Pernot and M. Mostafavi, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4902–4913.
 - 27 J. Bonin, I. Lampre, P. Pernot and M. Mostafavi, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 1880–1886.
 - 28 S. C. Doan and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 4216–4221.
 - 29 P. J. Rossky and J. Schnitker, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4277–4285.
 - 30 B. J. Schwartz and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 6902–6916.
 - 31 B. J. Schwartz and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 6917–6926.
 - 32 B. J. Schwartz and P. J. Rossky, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**, 3282–3285.
 - 33 P. J. Reid, C. Silva, P. K. Walhout and P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **228**, 658–664.
 - 34 M. Assel, R. Laenen and A. Laubereau, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2256–2262.
 - 35 M. J. Tauber and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 10952–10960.
 - 36 M. J. Tauber and R. A. Mathies, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1394–1402.
 - 37 M. Mizuno and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2411–2421.
 - 38 M. Mizuno, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 5257–5265.
 - 39 C. M. Stuart, M. J. Tauber and R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8390–8400.

第2章 実験方法

2-1. フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法

フェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルは時間分解近赤外分光計¹⁻³で測定した。用いた装置図を図 2-1 に示した。フェムト秒レーザー光源はNd:YVO₄レーザー (Verdi, Coherent; 4.3 W, 532 nm) によって励起したモードロック Ti:Sapphire 発振器 (Vitesse, Coherent; 800 nm, 260 mW, 100 fs, 80MHz) である。この出力を Nd:YLF レーザー (Evolution, Coherent; 527 nm, 15 W) で励起した Ti:Sapphire 再生増幅器 (Legend Elite-HE, Coherent; 800 nm, 3.3 mJ, 100 fs, 1 kHz) によって増幅し、二つに分割した。一方は、光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Light Conversion) によって 1200-1600 nm に波長変換した後、2つの BBO 結晶によって 300-345 nm に変換した。この紫外光をポンプ光とした。再生増幅された出力のもう一方は、厚さ 3 mm の sapphire 結晶に集光し、自己位相変調による白色光発生に用いた。白色光の近赤外領域 (900-1550 nm) をプローブ光とした (図 2-2)。

ポンプ光とプローブ光を試料部に集光し、試料を透過したプローブ光を分光器 (iHR320, Horiba Jobin Yvon; 32 cm, 150 grooves/mm) に導入した。分光器によって分散した透過光を InGaAs アレイ検出器 (Symphony IGA, Horiba Jobin Yvon; 512 channels) で検出した。ポンプ光の光路には光学チョッパー (3501, New Focus; 500 Hz) とステ

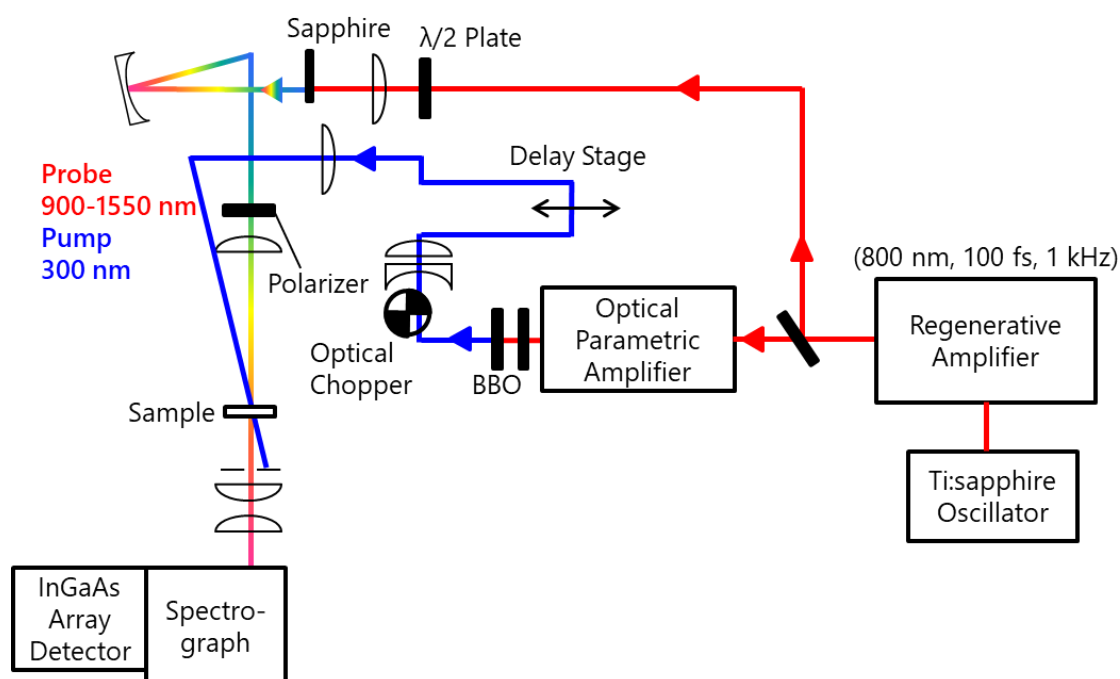


図 2-1 フェムト秒時間分解近赤外吸収分光計のブロック図。

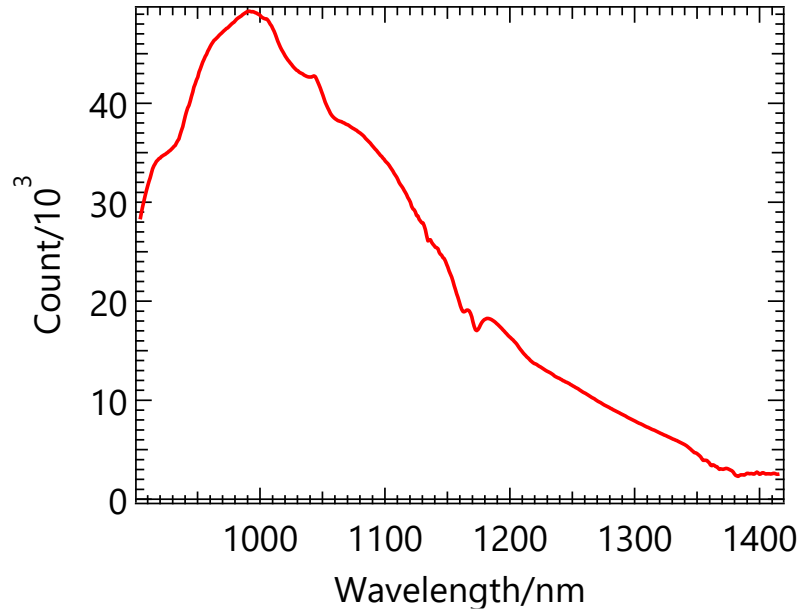


図 2-2 プローブ光のスペクトル

ッピングモータ駆動の光学遅延ステージ（SGSP26-200, Sigma-Koki）が設置されている．チョッパーはポンプ光のあり・なしを，ステージはポンプ光とプローブ光との遅延時間を制御できる．ポンプ光あり・なしのプローブ光強度 $I_{\text{Pump on}} \cdot I_{\text{Pump off}}$ を取得し，過渡種の吸光度 ΔA を式（2-1）で評価した．

$$\Delta A = -\log_{10} \left(\frac{I_{\text{pump on}}}{I_{\text{pump off}}} \right) \quad (2-1)$$

2-2. 時間原点の校正

フェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルの測定に用いたプローブ光は白色光なので，空気やセルなどの媒質を通過していく中で群速度分散によってパルス光の時間幅が広がる．このことは装置の時間分解能を低下させる．光カー効果（OKE）を利用し，群速度分散を補正した⁴．OKE は図 2-3 に示した光学系配置で測定した．プローブ光とポンプ光の偏光角を 45° に設定した．プローブ光は偏光子 1，溶媒のみが入った石英フローセル，偏光子 1 に対して 90° に設定した偏光子 2 を透過する．プローブ光はポンプ光と時・空間的に重なったときに偏光子 2 を透過し，検出される．ポンプ光を時間掃引しポンプ光とプローブ光の相互相関関数を測定した．図 2-4(a)に 900

nm の結果を示す．プローブ光の各波長で相互相関関数をガウス関数で近似して，ピーク位置を調べた．ピークの時刻を波長に対してプロットした(図 2-4(b))．この曲線を補正曲線として，補正した OKE 測定の結果と補正前の結果を図 2-4(b)と図 2-4(c)に示した．相互相関関数のピーク位置が全プローブ波長でそろっていることがわかる．

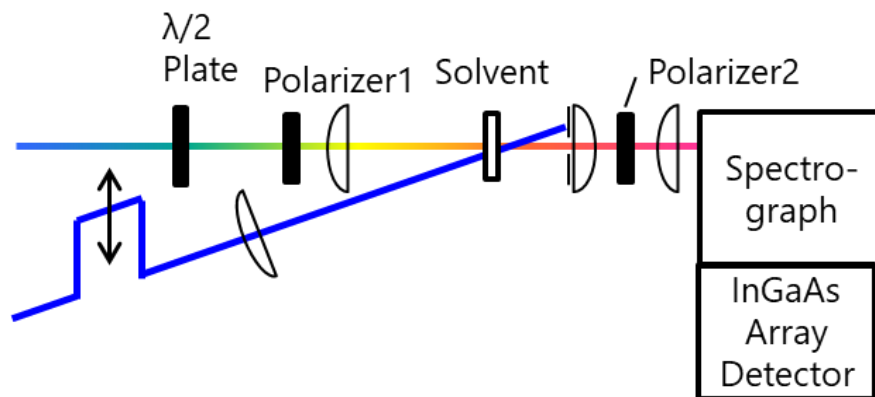


図 2-3. OKE を測定するときの試料部のブロック図．

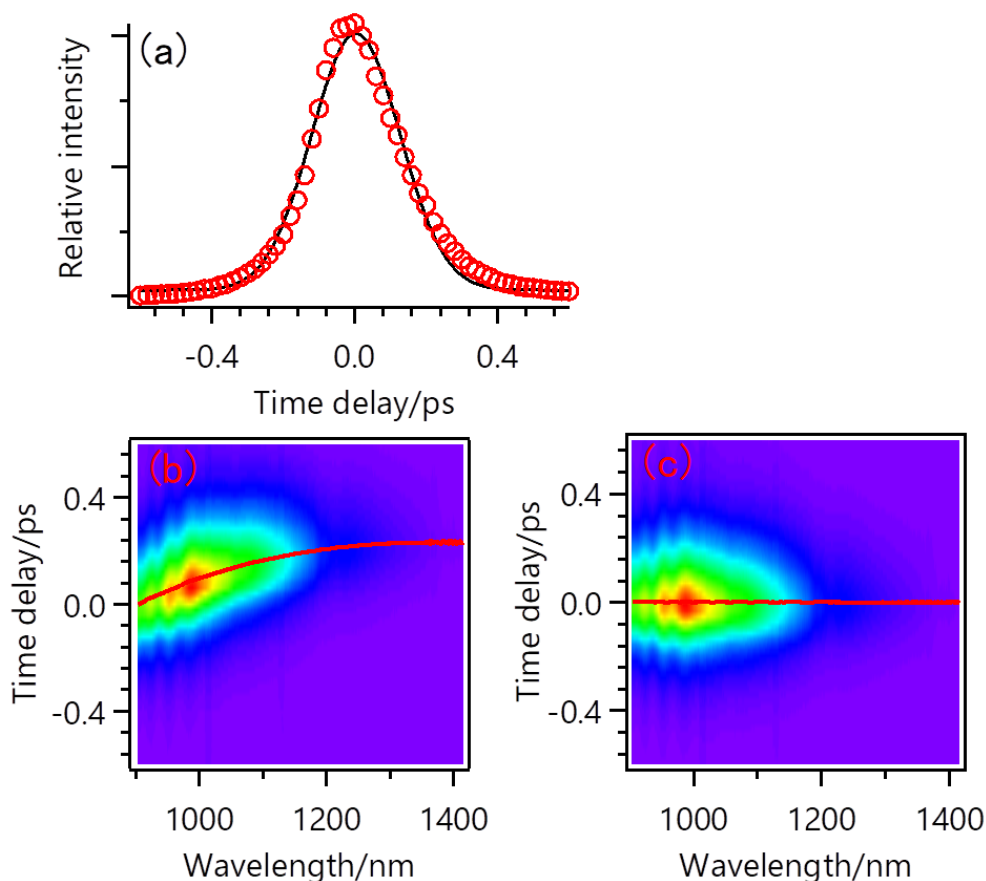


図 2-4 OKE によるプローブ光の群速度分散の補正．(a)ポンプ光とプローブ光 (900 nm) の相互相関関数 (赤丸)．ガウス関数で近似した (青線)．(b)各波長の相互相関関数のピーク位置を波長に対してプロットした (赤線)．(c)補正後，相互相関関数のピーク位置が全波長で揃っている (赤線)．

2-3. ピコ秒時間分解ラマン分光計

ピコ秒時間分解ラマンスペクトルは Tokita らによって開発された図 2-5 のピコ時間分解ラマン分光計⁵で測定した。フェムト秒レーザー光源は Nd:YVO₄ レーザー (Verdi, Coherent; 4.3 W, 532 nm) によって励起したモードロック Ti:Sapphire 発振器 (Vitesse, Coherent; 800 nm, 260 mW, 100 fs, 80MHz) である。この出力を Nd:YLF レーザー (Evolution, Coherent; 527 nm, 15 W) で励起した Ti:Sapphire 再生増幅器 (Legend Elite-HE, Coherent; 800 nm, 3.3 mJ, 100 fs, 1 kHz) によって増幅し、二つに分割した。一方は、光パラメトリック増幅器 (TOPAS-Prime, Light Conversion) と BBO 結晶によって 300 nm に波長変換した。再生増幅された出力のもう一方は、光パラメトリック増幅器 (OPerA, Coherent) と BBO 結晶を用いて 632 nm に変換したのち、反射型体積

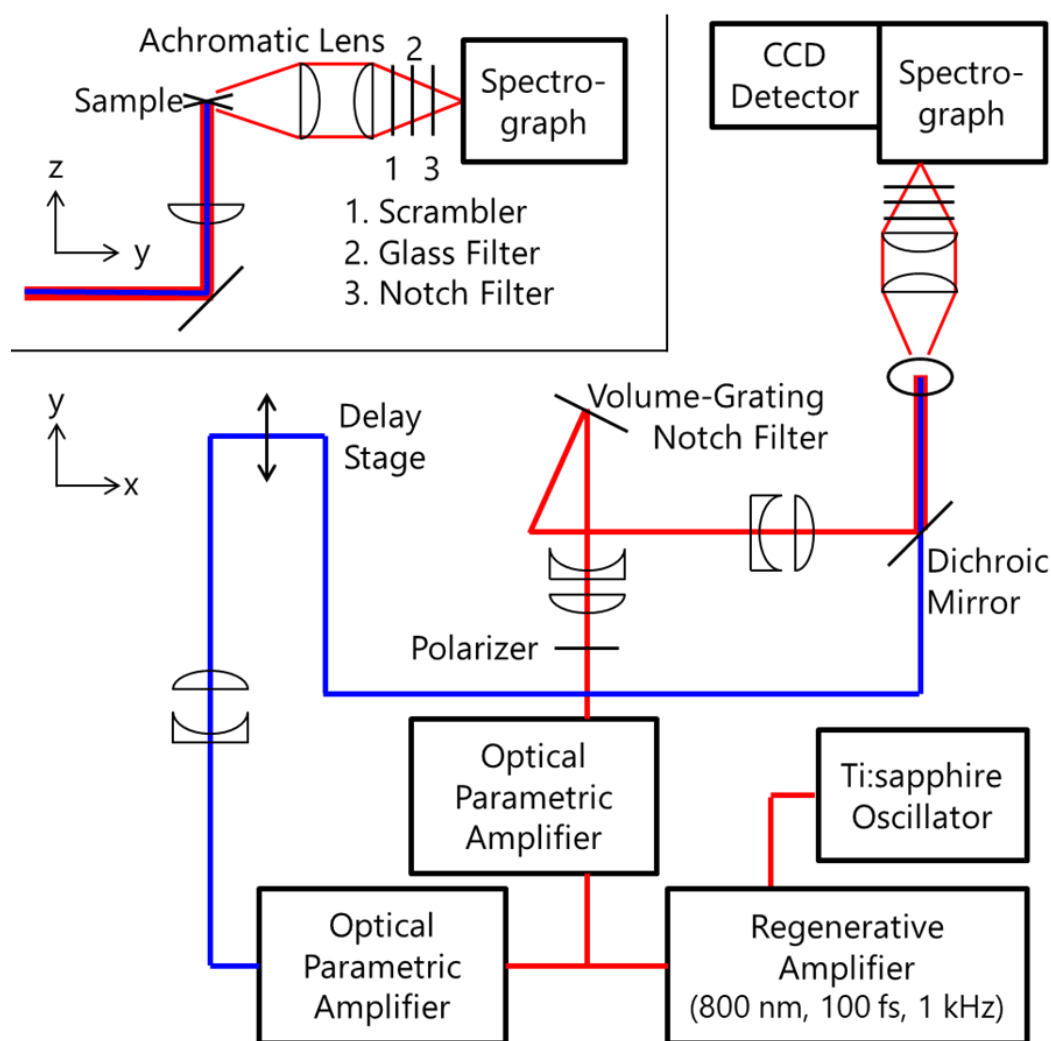


図 2-5 ピコ秒時間分解ラマン分光計のブロック図.

グレーティングノッチフィルター (Sure Block, Ondax) で 6.0 cm^{-1} に狭帯域化した。紫外光と 632 nm のパルス光をそれぞれポンプ光とプローブ光としてダイクロイックミラー上で重ねて試料に集光した。散乱光はアクロマートレンズ ($\phi = 100\text{ mm}$) によって分光器 (SpectraPro HRS-300, Teledyne Princeton Instruments; 30 cm , 1200 grooves/mm) へ導入し、電子冷却 CCD 検出器 (PIXIS-256E-SP, Teledyne Princeton Instruments; $1024 \times 256\text{ channels}$) で検出した。分光器の前には偏光を分散させるために偏光解消板、レイリー散乱光を除去するためのノッチフィルター (Stopline Semrock; 632 nm)、けい光を除去するためのガラスフィルターを設置してある。後に示す時間分解ラマンスペクトルは、ポンプ光とプローブ光を入射して測定したスペクトルからポンプ光のみ、プローブ光のみで測定したスペクトルを引いてある。波数校正はシクロヘキサン、アセトン、アセトニトリルのラマンスペクトルで行った。

体積グレーティングノッチフィルターで反射された光は特定の波長を中心に 10 cm^{-1} 以下に狭帯域化される⁶。半値全幅 290 cm^{-1} のフェムト秒パルスを体積グレーティングノッチフィルターで反射させた。プローブ光をアセトニトリルに照射して、レイリー散乱光を測定した。ガウス関数による近似から、レイリー散乱光の半値全幅は 8.2 cm^{-1} になった。ネオンランプのスペクトルより得た半値全幅 2.2 cm^{-1} のスリット関数を考慮して、プローブ光の半値全幅は 7.9 cm^{-1} と見積もられた。反射前後の 632 nm におけるプローブ光強度比より、反射光率は 93% と見積もられた⁵。

時間分解能は *trans*-スチルベンのアセトニトリル溶液 ($3.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$) の過渡吸収信号から評価した。プローブ光と光学チョッパー (3501, New Focus; 500 Hz) を透過したポンプ光を試料に照射し、透過したプローブ光の強度をシリコンフォトダイオードで検出した。強度の変化はロックインアンプ (LI-5640, NF Corp) で測定した。測定した S_1 状態 *trans*-スチルベン⁷の過渡吸収を図 2-6 に示す。指数関数と装置応答関数 (ガウス関数) の畳み込み積分で近似した結果、ガウス関数の半値全幅より 3.5 ps の時間分解能が得られた。

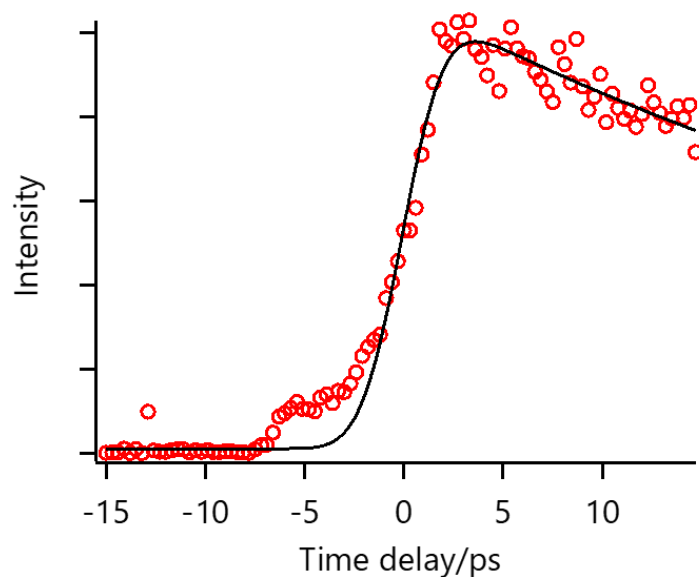


図 2-6 赤丸は S_1 状態 *trans*-スチルベンの過渡吸収信号。黒線は指数関数と装置応答関数（ガウス関数）の畳み込み積分による近似曲線。ガウス関数の半値全幅は 3.5 ps.

2-4. 参考文献

- 1 S. Okino, T. Takaya and K. Iwata, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 1059–1061.
- 2 T. Takaya and K. Iwata, *Analyst*, 2016, **141**, 4283–4292.
- 3 T. Takaya, M. Anan and K. Iwata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 3320–3327.
- 4 S. Yamaguchi and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, 1513–1515.
- 5 T. Tokita, T. Takaya and K. Iwata, *J. Raman Spectrosc.*, 2021, 1–7.
- 6 C. Moser and F. Havermeier, *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, 2009, **95**, 597–601.

第3章 フェムト時間分解近赤外吸収分光法で観測 した *trans*-スチルベンのラジカルカチオンの 生成に伴う電子放出過程

3-1. 序論

溶液中の光イオン化は、溶質、電子、周囲の溶媒分子が関わる現象であり、基礎的かつ複雑な化学反応として興味をもたれている¹⁻⁷。光照射によって、電氣的に中性な分子がイオン化ポテンシャルよりも高い励起状態へ遷移したとき、分子から電子が放出してラジカルカチオンになる。高励起状態として、一重項励起 (S_n) 状態⁸⁻¹¹ や Rydberg 状態^{12,13} などが報告されている。芳香族化合物のラジカルカチオン生成過程はよく研究されている。しかし、溶媒分子の影響がある溶液中において、どのように電子が親分子から放出されるか、光イオン化初期過程には明らかとなっていない。

3-1-1. 極性溶媒中の芳香族化合物のラジカルカチオン生成過程

芳香族化合物のラジカルカチオンの生成過程は溶媒分子によって影響を受けることが知られている。Oberlé らは、1,4-diphenylbutadiene (DPB) と *trans*-スチルベンの光イオン化過程を時間分解コヒーレントアンチストークスラマン散乱 (CARS) と可視吸収分光法で観測した¹¹。紫外光 (300 nm, 4.13 eV) の一光子過程で生成した DPB ラジカルカチオンの信号は装置応答時間よりも遅い 10-20 ps の時定数で立ち上がることがわかった。加えて、20 ps の時定数で進行するラジカルカチオンの CARS 信号の高波数シフトを観測した。これらの結果より、DPB は S_1 状態の振動励起状態からイオン化していると提案した。彼らは *trans*-スチルベンの光イオン化に対しても同様のイオン化機構を提案している。しかしながら、気相中における *trans*-スチルベンのイオン化ポテンシャルは、zero kinetic energy photoelectron spectroscopy によって、7.656 eV¹⁴ と報告されている。

Nakabayashi らは、ピコ時間分解ラマン分光計で *trans*-スチルベン、ビフェニル、ナフタレンの二光子イオン化を観測した⁵。アセトニトリル溶液中で 262 nm 励起により生成した *trans*-スチルベンのラジカルカチオンのラマン信号は 17 ps の時定数で増加した。信号の増加とともに 10-20 ps の時定数で進行するラマンバンドの高波数シフトも観測された。このシフトは時定数からラジカルカチオン-溶媒間の振動緩和に帰属された。Nakabayashi らは二光子イオン化によって生成した芳香族化合物ラジカルカチオンの信号増加を説明できるモデルを提案している^{5,6}。ラジカルカチオン-溶媒

間の分子間振動緩和により周囲の溶媒が熱励起される。溶媒の熱励起はラジカルカチオンの溶媒和構造を乱す。溶媒和構造の乱れはラジカルカチオンの電子遷移モーメントの値を変え、共鳴ラマン信号の強度も変化させた。

Miki らは、300 nm の二光子励起で進行する *trans*-スチルベンのイオン化反応を時間分解可視吸収分光法で観測した。ラジカルカチオンの吸収帯 (470 nm) の近くに新しい吸収帯 (440 nm) を発見した¹⁵。440 nm の吸収帯はラジカルカチオンの増加に伴って減少することから、ラジカルカチオンの前駆体に帰属された。前駆体の共鳴ラマンスペクトルを測定するとラジカルカチオンのスペクトルに似ていることから、前駆体として電子とラジカルカチオンからなるイオン対を提案している。

L. M. Mier らは 290 nm の励起光を用いた時間分解赤外吸収分光法で重水素化アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンの二光子イオン化を観測した¹⁶。ラジカルカチオンの赤外吸収は、共鳴ラマン散乱分光法や可視吸収分光法と同様に、24 ps の時定数で立ち上がった。それに加えて 50 ps で減衰する信号を観測し、この信号をラジカルカチオンの前駆体に帰属した。L. M. Mier はラジカルカチオンの生成機構として、イオン化直後にイオン対が生成し、一部が 50 ps で対再結合して、他が 24 ps で基底状態のラジカルカチオンになるというモデルを提案している。

様々な時間分解分光法でラジカルカチオンの生成過程が観測されて、ラジカルカチオンの信号はアセトニトリル溶液中において数十ピコ秒で立ち上がることが明らかとなった。もし芳香族化合物が光吸収により励起状態へ遷移した後、直接イオン化するのであれば、ラジカルカチオンの信号は光照射直後（装置応答以内）に立ち上がると予想される。そのため、ラジカルカチオンの電子基底 (D_0) 状態には前駆体が存在すると考えられている。しかしながら、前駆体の帰属としてイオン対や電子励起状態のラジカルカチオンや振動励起状態と溶媒和構造の乱れなどが提案されており、その帰属は確立されていない。光イオン化の機構を理解するためにはラジカルカチオンだけでなく、電子が親分子から放出される過程を直接観測する必要がある。

3-1-2. *trans*-スチルベンの光誘起化学反応

trans-スチルベンはいオン化以外の化学反応についても様々な時間分解分光法を用

いて研究されているため^{11,15,17-24}，その励起状態や時間発展に関する知見が豊富である．紫外光を照射された *trans*-スチルベンは最低励起一重項 (S_1) 状態へ遷移した後，*trans* : *cis* = 50 : 50 の割合で各異性体の基底状態へ緩和する．*trans-cis* 異性化の反応速度は溶媒の物性と相関がある²⁵⁻²⁷． S_1 状態 *trans*-スチルベンの寿命は異性化速度によって決まっているので，溶媒によって S_1 状態の寿命が異なる．たとえばアセトニトリル溶液中では 40 ps^{11,15}，ヘプタン溶液中では約 80 ps である^{11,15}．電子基底状態から S_1 状態へ 0-0 遷移以上のエネルギーで励起した場合，余剰エネルギーは *trans*-スチルベンの振動モード間で分配される．この分子内振動緩和過程はサブピコ秒以内に完了すると考えられている^{19,28}．それに続いて，数ピコ秒から十数ピコ秒で振動励起状態 *trans*-スチルベンと溶媒間，溶媒-溶媒間の分子間振動緩和が進行する^{21,22}．このような過程がイオン化過程と同時に観測される可能性がある．溶媒の熱励起とその緩和がラジカルカチオンや溶媒和電子の形成に影響を与える可能性があるため，光イオン化の機構を調べる上で，これらの過程を知っていることは重要である．

3-1-3. アセトニトリル溶液中の溶媒和電子

ラジカルカチオンの生成過程を明らかにするうえで，電子に注目した．電子はラジカルカチオンと同時に生成するため，ラジカルカチオンの生成過程を反映すると期待される．電子は，分子から放出されると周囲の溶媒分子の再配向によって安定化される．溶媒和電子は溶媒和シェルによって親カチオンとの速い再結合を阻害するため，長い寿命を示す．その形成過程は，水²⁹⁻³²，アルコール³³⁻³⁶，非プロトン性溶媒³⁷⁻⁴¹，イオン液体⁴²⁻⁴⁶ など様々な極性溶媒中で可視から近赤外領域の分光法を用いて観測されている．そのため，フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法は，電子の放出と再結合を観測するための効果的な手法だと期待される．

アセトニトリル溶液中の過渡電子は可視領域と近赤外領域に二つの吸収帯をもつ．Xia と Kohler は 265 nm 励起によって生成した電子の過渡吸収を観測した³⁹．彼らは捕捉剤を用いた実験と *ab initio* 計算から可視領域と近赤外領域の吸収を，それぞれアセトニトリルの二量体アニオンと溶媒和電子に帰属した．

Doan らは時間分解近赤外可視-近赤外吸収分光法でアセトニトリル溶液中の溶媒和電子の減衰過程を観測した⁴⁰。266 nm 励起によって生成した溶媒和電子の信号は 80 ± 5 ps と ~ 600 ps の時定数で減衰した。彼らはそれらの時定数を溶媒和電子の再結合過程と二量体アニオンの形成過程に帰属した。

極性溶媒中で、光励起された芳香族化合物からどのように電子が放出されるか、光イオン化初期過程を実験的に観測されていない。分子がイオン化ポテンシャルよりも高い電子状態へ遷移した後、すぐに電子が放出されるのか、または、数十ピコ秒で放出されるのか。本研究では *trans*-スチルベン⁴¹の光励起後の電子放出を直接観測するために、フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法を用いて、アセトニトリル溶液中で電子の生成と緩和を観測した。さらに、溶媒和電子の近赤外領域の吸収帯の立ち上がる時定数とラジカルカチオンの生成過程を比較することで溶液中の光イオン化機構を議論した。

3-2. 実験方法

フェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルは時間分解近赤外分光計⁴⁷⁻⁴⁹で測定した。Ti:Sapphire 再生増幅器 (Legend Elite-HE, Coherent; 800 nm, 3.3 mJ, 100 fs, 1 kHz) の出力を二つに分割した。一方は、光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Light Conversion) と四次高調波発生によって 300 nm に変換した。この紫外光は *trans*-スチルベンをイオン化させるためのポンプ光として用いた。もう一方の出力は sapphire 結晶に集光し、プローブ光 (900-1550 nm) の発生に用いた。ポンプ光とプローブ光を光路 2 mm の石英フローセルに集光した。試料を透過したプローブ光を分光器 (iHR320, Horiba Jobin Yvon; 32 cm, 150 grooves/mm) で分散したのち、InGaAs アレイ検出器 (Symphony IGA, Horiba Jobin Yvon; 512 channels) で検出した。ポンプ光とプローブ光の偏光角は 54.7° に設定した。本測定の装置応答時間はおよそ 200 fs である。

実験に用いた *trans*-スチルベン (special grade)、アセトニトリル (HPLC grade)、ヘプタン (HPLC grade) は Wako Pure Chemical Industries で購入したものをそのまま用いた。試料の濃度は 3.0×10^{-3} mol dm⁻³。すべての実験は室温で行った。

3-3. 実験結果

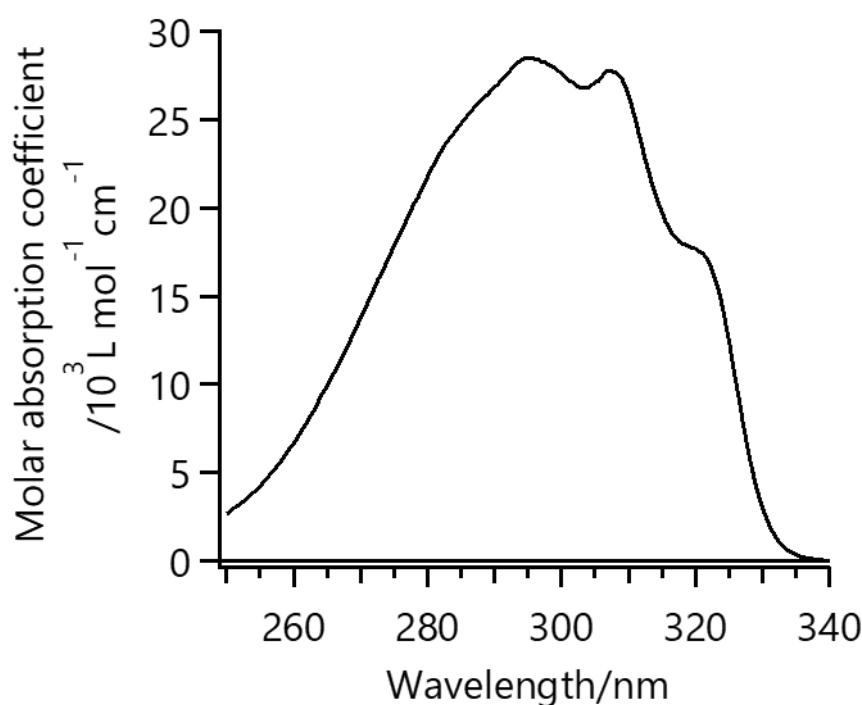


図 3-1 アセトニトリル溶液中における *trans*-スチルベンの定常吸収スペクトル.

3-3-1. 定常吸収スペクトル

アセトニトリル溶液中で測定した *trans*-スチルベンの定常吸収スペクトルを図 3-1 に示す. 300 nm における *trans*-スチルベンのモル吸光係数は $28000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ なので, 共鳴二光子イオン化が起こると期待される.

3-3-2. アセトニトリル溶液とヘプタン溶液中の *trans*-スチルベンのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトル

アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンに 300 nm のポンプ光を照射し, 近赤外領域のプロブ光で観測した吸収スペクトルを図 3-2(a)に示す. 光照射から 0.3 ps で 900 nm から 1400 nm に幅の広い吸収帯が観測された. 900 - 950 nm にかけて特に強い吸収が観測された. これは 900 nm 以下にピークをもつ吸収帯の端が観測されたと考えられる. 長波長になるにつれて徐々に吸光度が減少している. 1.0 ps までに 1300 nm 付近の吸光度が増加し, 1000 nm 付近の吸光度が減少した. 20 ps から 100 ps にかけて, 1300 nm 付近のピークは観測されたまま 900 - 950 nm の吸収帯が減少した. 短波長側の吸収は 100 ps ではほとんどなくなった. 対して, 長波長側の吸収帯は遅延時間

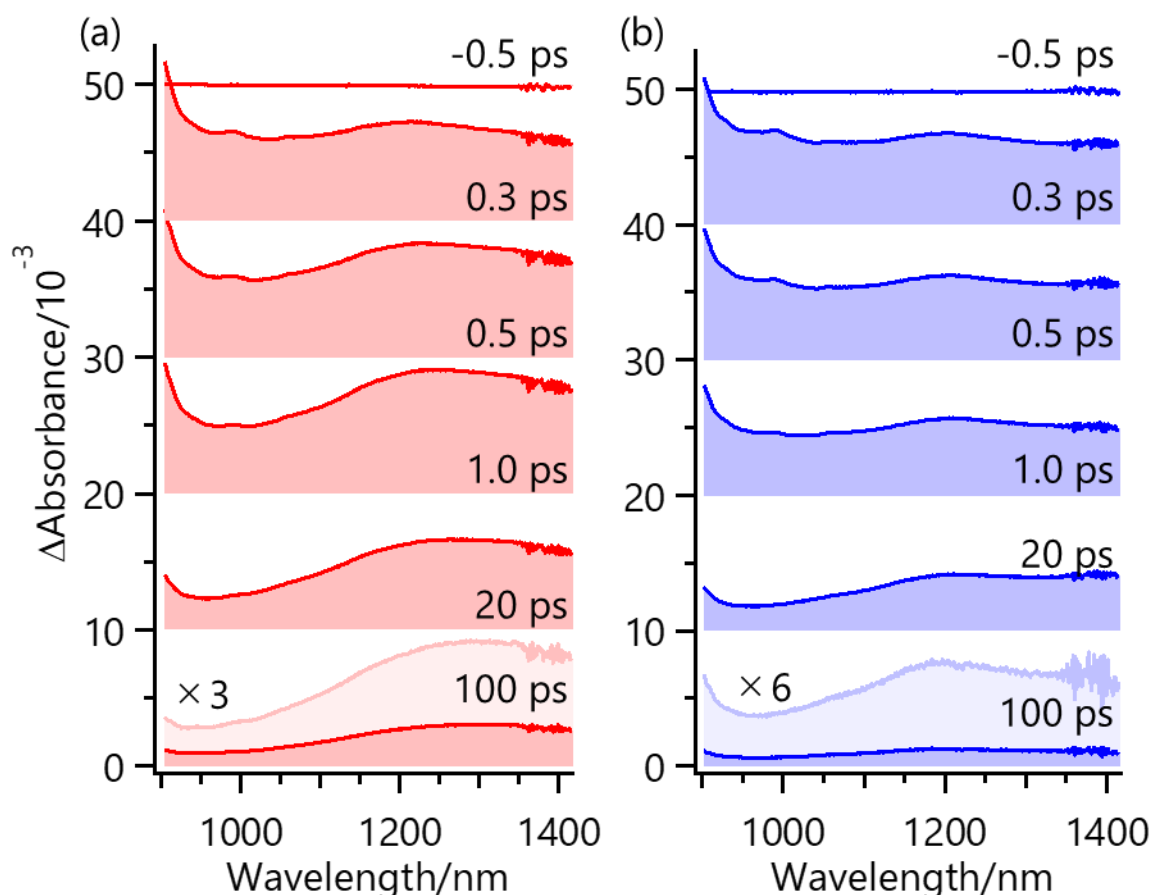


図 3-2 300 nm の励起光を用いた時間分解近赤外吸収スペクトル. (a)アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベン, (b)ヘプタン溶液中の *trans*-スチルベン.

の経過とともにスペクトル形を変えずに吸光度が減少する. およそ 1000 ps までスペクトルの測定を行ったがその時間領域では吸光度が 0 になることはなかった. 励起直後から 100 ps 付近にかけてスペクトルが複雑な変化を示したことから, 複数の吸収帯が重なっていると考えられる.

ポンプ光の波長は電子基底状態の吸収帯に共鳴しているので, おそらく得られた吸収スペクトルには二光子過程だけでなく一光子過程で生成した過渡種も含まれている. 無極性溶媒中では *trans*-スチルベンのイオン化は進行せず¹¹, 一光子励起で生成した過渡種の吸収が観測されると期待される. アセトニトリル溶液中と同様の条件で *trans*-スチルベンのヘプタン溶液で時間分解吸収スペクトルの測定を行った (図 3-2(b)). 0.3 ps では, 900 nm から 1400 nm にかけて幅広い吸収帯が観測された. アセトニトリル溶液中と同様に 900 - 950 nm にかけて吸収帯の端も観測された. 0.5 ps 以

降 1000 nm 付近の吸光度が減少し、1200 nm 付近にピークが形成した。その後スペクトル形に大きな変化はなく、 100 ± 20 ps の時定数で減衰した。この時定数はヘプタン溶液中の S_1 励起状態の寿命と一致する¹¹。

アセトニトリル溶液中とヘプタン溶液中の 0.3 ps におけるスペクトル形は似ている。この類似性は、光照射直後にアセトニトリル溶液中でラジカルカチオンや電子でなく *trans*-スチルベンの励起状態が一光子過程で生成したことを示している。 S_1 状態の *trans*-スチルベンは観測された過渡種の候補として有力である。しかしながら、0.5 ps 以降のスペクトル形は、アセトニトリル溶液とヘプタン溶液中で比較すると、ピークの位置や幅がわずかに異なる。吸収帯の寿命もアセトニトリル溶液中の方が長く、観測結果を S_1 状態の *trans*-スチルベンだけでは説明できない。

3-3-3. 時間分解吸収スペクトルのポンプ光強度依存性

観測された吸収帯の帰属を行うために、ポンプ光の強度を変えながら過渡吸収スペ

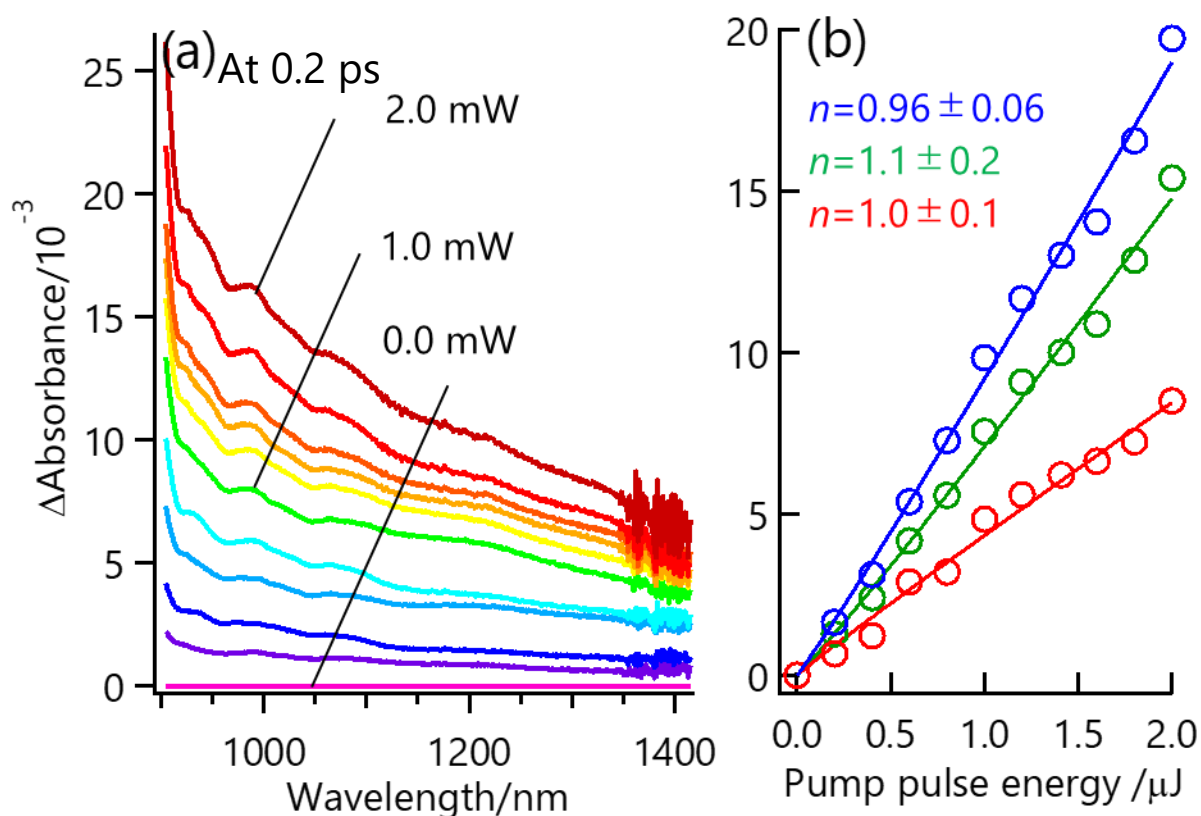


図 3-3 ヘプタン溶液中の *trans*-スチルベンのポンプ光パワー依存性. (a)ポンプ光パワー0.0 mW から 2.0 mW で測定した 0.2 ps の過渡吸収スペクトル. (b) 900, 1000, 1300 nm の吸光度のポンプ光パワー依存性. 実線はべき乗関数による近似.

クトルを取得した．一光子過程で生成した過渡種の吸光度はポンプ光強度に対して一乗，二光子過程は二乗で増加する．ヘプタン溶液中で測定した遅延時間 0.2 ps の過渡吸収スペクトルを図 3-3(a)に示す．ポンプ光の増加とともに全波長の吸光度が増加している．900 nm, 1000 nm, 1300 nm の吸光度をポンプ光のパワー I に対してプロットし，式 (3-1)

$$\Delta A = AI^n \quad (3-1)$$

で近似した (図 3-3(b))．いずれの波長でも $n=1$ となった．ヘプタン溶液中では二光子過程によって生成した過渡種は観測されず，*trans*-スチルベンの S_1 状態が生成したと考えられる．

アセトニトリル溶液中では 0.2 ps, 1.0 ps と 300 ps で吸光度のポンプ光パワー依存性を測定した．0.2 ps で測定した 900 nm, 1000 nm, 1300 nm の吸光度を図 3-4 (a)に

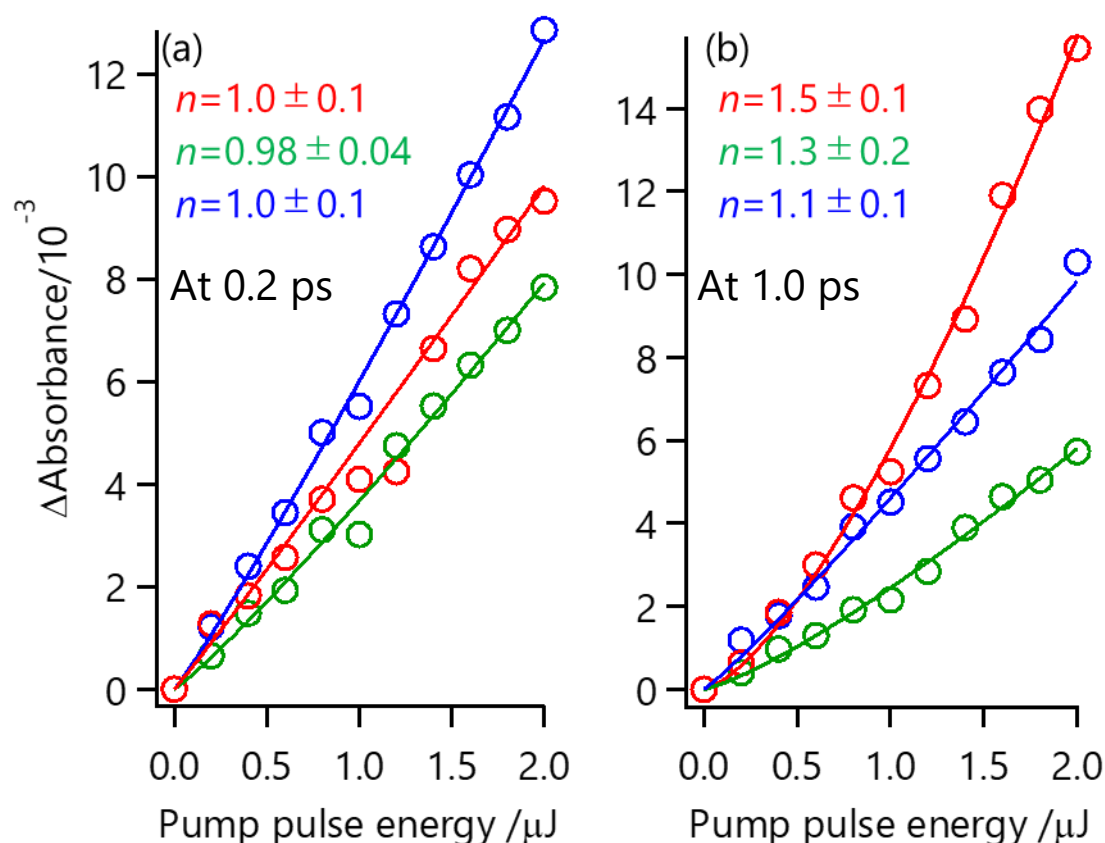


図 3-4 (a)0.2 ps と(b)1.0 ps におけるアセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンのポンプ光パワー依存性．ポンプ光パワー0.0 mW から 2.0 mW で測定した．実線はべき乗関数による近似．

示す. いずれの波長でも吸光度は励起光の強度に対して比例しており, 光照射直後には一光子励起によって過渡種が生成していることを示している. 1.0 ps でのポンプ光パワー依存性の結果を図 3-4 (b)に示す. 900 nm の吸光度は $n=1$ を示し, 1300 nm では 1 よりも大きい値を示した. この結果は, 長波長側において, 1.0 ps では二光子過程で生成する過渡種が観測され始めていることを示している. 300 ps で測定した過渡吸収スペクトルを図 3-5 (a)に示す. 吸光度はポンプ光強度の増加に対して二乗で増加している (図 3-5 (b)). 300 ps では, *trans*-スチルベン二光子励起によって生成した過渡種が残っていると考えられる.

アセトニトリル溶液中には, ヘプタン溶液中では観られない二光子励起で生成した S_1 よりも長寿命な過渡種が存在することがわかった. その候補として, *trans*-スチルベン S_n 状態, *trans*-スチルベンの光イオン化によって生成したラジカルカチオンまたは電子が考えられる. アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベン S_1 状態の寿命は 40 ps^{11,15,16} なので, S_n 状態の寿命はそれよりも短いと考えられる. そのため S_n 状態はあ

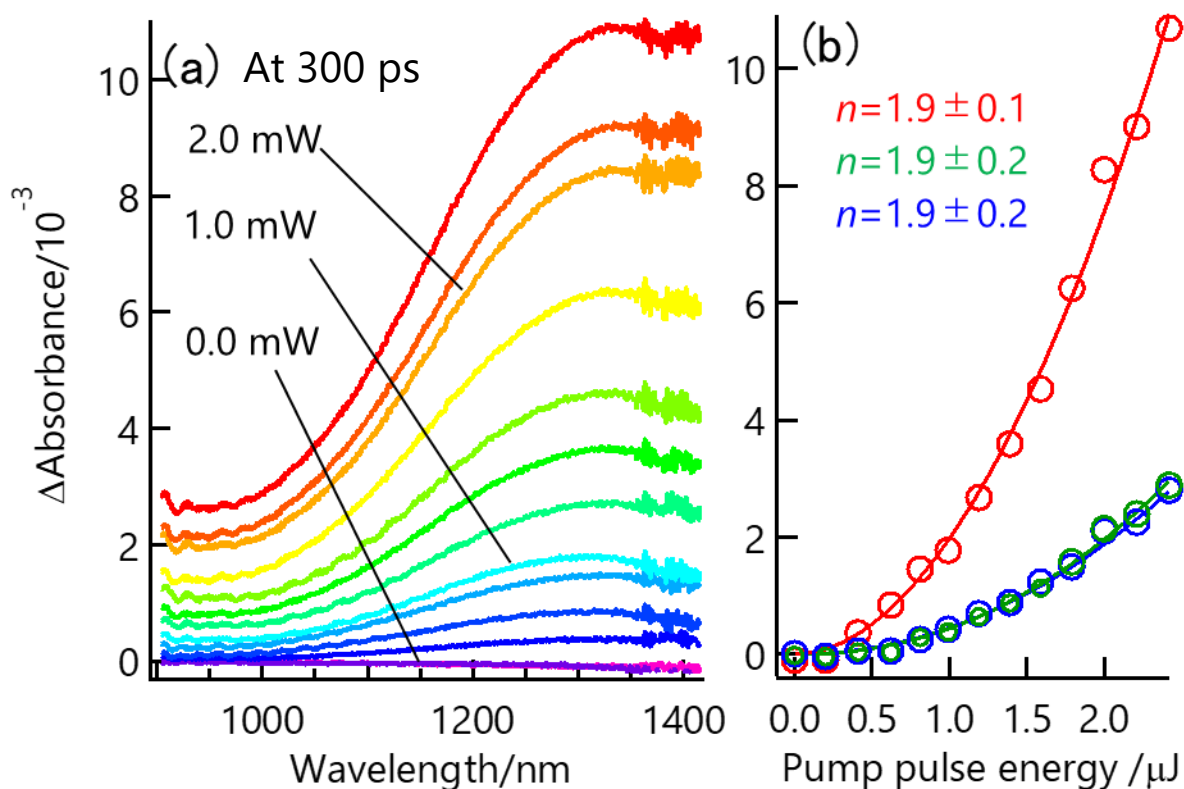


図 3-5 アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンのポンプ光パワー依存性. (a)ポンプ光パワー0.0 mW から 2.4 mW で測定した 300 ps の過渡吸収スペクトル. (b) 900, 1000, 1300 nm の吸光度のポンプ光パワー依存性. 実線はべき乗関数による近似.

りそうもない。ラジカルカチオンは 480 nm と 764 nm に長寿命な吸収帯を示し^{7,50,51}, 近赤外領域に観測された報告はない。よって, 1300 nm 付近の長寿命な吸収は溶媒和電子だと考えられる。

アセトニトリル溶液中の電子はパルスラジオリシスや近赤外吸収分光法で観測されており, その吸収帯は近赤外領域にある^{37,38}。その位置や形は, 本研究で観測した 1300 nm 付近の吸収帯と似ている。イオン化に伴い放出された電子を観測することができた。0.2 ps において二光子励起で生成した過渡種は観測されていない。しかしながら, 1.0 ps では明らかにその寄与がある。特に 1300 nm では顕著であり, アセトニトリル溶液中の溶媒和電子の吸収帯が長波長にあることと矛盾しない。また, この結果は溶媒和電子が 1.0 ps までには生成していることを示している。

本研究の二光子励起エネルギー (8.27 eV) は, 気相中における *trans*-スチルベンのイオン化ポテンシャル (7.656 eV)⁵² よりも高い。しかしながら, ヘプタン溶液中で電子は観測されなかった。この結果は Onsager 理論によって説明することができる。イオン化直後, 放出した電子は溶媒分子中を拡散して, 熱平衡化する。電子が Onsager 半径 r_c の外側で熱平衡化するとき, 電子は溶媒和される。電子が親カチオンとの再結合を逃れる確率は Onsager 半径と熱平衡化距離 r_0 によって特徴づけられている: $P = \exp(-r_c/r_0)$ 。293 K におけるアセトニトリル溶液中とヘプタン溶液中での Onsager 半径は 1.55 nm と 29.7 nm である。2 つの溶液中での逃避確率の比は

$$\frac{P_{\text{heptane}}}{P_{\text{acetonitrile}}} \approx e^{-\frac{28}{r_0}} \quad (3-2)$$

で与えられる。本研究で観測されたアセトニトリル溶液中の溶媒和電子の吸光度とノイズの比は最低 6 であった。溶媒和電子の吸光係数が溶媒の種類に依存しないと仮定するならば, ヘプタン溶液中での逃避確率がアセトニトリル溶液中のその 1/6 以上のとき, S/N 比が 1 を上回り, ヘプタン溶液中でも電子を観測できる。つまり, 式 (3-2) より, 熱平衡化距離が 16 nm 以上でヘプタン溶液中でも溶媒和電子を観測できると考えられる。しかしながら, 10 eV 以下の励起エネルギーを用いた場合, 熱平衡化距離は 10 nm 以下になることが多い⁵³⁻⁵⁵。したがって, ヘプタン溶液中で電子が生成

していたとしても、その吸収信号はノイズに埋もれてしまい観測できないと予想される。

3-3-4. 時間分解吸収スペクトルのグローバル解析

スチルベンの結果は、ヘプタン溶液中もアセトニトリル溶液中も複数の吸収が重なっているため、グローバル解析によって詳細な帰属をした。また、二光子イオン化によって放出された電子のダイナミクスを調べた。図 3-6 にヘプタン溶液中の吸光度 ΔA を遅延時間 t にプロットした。短波長側では 2 ps 以内に減衰する成分がより多く観測された。また、どの波長でも 400 ps までに吸収は観測されなくなった。900 - 1410 nm を 10 nm 間隔で指数関数と装置応答関数（ガウス関数）の畳み込み積分（式（3-3）、 $i=3$ ）で近似した。

$$\Delta A = \sum_i \left[A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \otimes \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau_{\text{resp}}/2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right\} \quad (3-3)$$

近似の結果、 0.37 ± 0.03 ps, 5.6 ± 1.4 ps, 100 ± 20 ps の時定数が得られた。ポンプ光のパワー依存性の結果より、ヘプタン溶液中では一光子過程によって生成した過渡種が観測されているので、この 3 つの時定数は励起状態のスチルベン由来の時定数であると考えられる。

アセトニトリル溶液中の吸光度 ΔA の時間変化を図 3-7 に示す。900 nm と 1000 nm では 2 ps 以内の速い減衰し、それと同時に 1200 - 1400 nm では吸光度の増加が観測された。比較的遅い時間では、数百ピコ秒で減衰する成分は長波長側に強く観測された。速い時間での吸光度の増加や長波長側に特有な遅い減衰はヘプタン溶液中では観測されていない結果である。吸光度の時間変化を式（3-3）（ $i=5$ ）で近似すると 0.28 ± 0.01 ps, 5.5 ± 1.8 ps, 31 ± 1 ps, 69 ± 15 ps, 700 ± 200 ps の時定数を得られた。0.28 ps の時定数は長波長側では増加として、短波長側では減衰として観測されている。

時定数 τ は波長に依存しないパラメータとして、得られた decay associated spectra (DAS) を図 3-8 に示した。ヘプタン溶液に注目する。0.37 ps と 5.6 ps の成分は 0.30 ps で観測されたスペクトルに似た形を示した。100 ps の成分は 1200 nm にはっきり

としたピークを示した。この3つの成分は負の吸光度を示していないため、装置応答の範囲内で生成したと考えられる。100 ps の時定数はヘプタン溶液中の S_1 状態 *trans*-スチルベンの寿命¹¹と一致することから、 S_1 状態 *trans*-スチルベン帰属できる。ほかの二つの成分は帰属できていない。これらの成分の時定数は S_1 状態 *trans*-スチルベンの異性化反応速度よりも明らかに速い。このような速い緩和過程の一つに振動緩和過程がある¹⁹。しかしながら、同じ時定数で振動基底状態の S_1 状態 *trans*-スチルベンは観測されなかった。また、*cis*-スチルベンの励起状態は 1 ps 以下の寿命を示す⁵⁶⁻⁵⁸。しかし、過渡吸収測定の前後で定常状態の吸収スペクトルを測定しても *cis*-スチルベンの寄与は観られなかった。 S_1 状態 *trans*-スチルベンよりも寿命が短いことから、 S_n 状態 *trans*-スチルベンの可能性もある。

アセトニトリル溶液中の結果 (図 3-8(b)) に注目する。0.28 ps の時定数をもつ成分は 1000 nm 付近にピークをもち、短波長になるにつれて吸光度が大きくなる。長波長側には 1400 nm 付近にピークをもつ負の吸収帯がある。つまり、0.28 ps の時定数で 1000 nm の吸光度は減少し、それと同時に 1400 nm の吸光度が増加することを示している。ポンプ光のパワー依存性の結果より、励起直後に一光子励起により過渡種が生成し、1 ps 以内に二光子励起で過渡種が生成することがわかっている。したがって、0.28 ps で減少する吸収は一光子過程で、増加する吸収は二光子過程で生成した過渡種に由来すると考えられる。0.28 ps の短波長側のスペクトルはヘプタン溶液中の 0.37 ps のスペクトルとピーク位置や時定数が似ている。また、アセトニトリル溶液中の 5.5 ps の成分もヘプタン溶液中の 5.6 ps の成分とスペクトル形や時定数が似ている。アセトニトリル溶液中でもヘプタン溶液中と同様に S_n 状態の *trans*-スチルベンが生成している可能性もある。

アセトニトリル溶液中で観測された5つの成分を帰属する。5.5 ps と 31 ps のスペクトル形はヘプタン溶液中の 5.6 ps と 100 ps のそれとよく似ている。このことから、アセトニトリル溶液中とヘプタン溶液中で共通の励起状態が一光子励起によって生成していると考えられる。31 ps の成分はスペクトル形の類似に加えて、アセトニトリル溶液中の S_1 状態 *trans*-スチルベンの時定数^{11,15,16}と一致するため、 S_1 状態に帰属した。アセトニトリル溶液中でのみ観測された 69 ps と 700 ps の帰属として溶媒和電

子を提案する. Doan らによって, アセトニトリル溶液中で近赤外領域に観測される電子は 80 ps と ~600 ps の時定数で減衰することが報告されている. これらの時定数はアセトニトリル二量体への内部転換と再結合に帰属されている. 0.28 ps の成分はヘプタン溶液中の 0.37 ps の成分と 1000 nm 以下のスペクトル形が似ているが, 長波長側には大きな違いがある. アセトニトリル溶液中では 1300 nm 付近に大きな負の信号が観測された. 負の吸収の極小値がアセトニトリル溶液中の溶媒和電子のピーク位置と一致することから, この成分は溶媒和電子の増加に帰属する.

ヘプタン溶液中とアセトニトリル溶液中で観測された 0.37 ps と 0.28 ps の成分は 1000 nm 以下のスペクトル形が似ている. この結果は, S_1 状態以外の励起状態 (S_n 状態) の *trans*-スチルベンが生成していることを示唆している. S_n 状態の減少は溶媒和電子の増加と同じ時定数で進行しているため, 一見すると溶媒和電子の前駆体とも考えられる. しかし, 溶媒和電子は二光子過程で生成しているのに対して, S_n 状態は一光子過程で生成しているので前駆体ではないと考えられる.

観測された電子が溶媒のアセトニトリルではなく *trans*-スチルベンから放出されたことを確認するために, 図 3-2 と同じ測定条件で溶媒のみの試料の時間分解吸収スペクトルを測定した. いずれの遅延時間においても吸収帯は観測されず (図 3-9), アセトニトリルはイオン化していないことがわかった. よって, 図 3-2 の電子は *trans*-スチルベンから放出されている. 先行研究で, アセトニトリルの溶媒和時間は coumarin-152 のダイナミックストークスシフトの観測より 0.27-0.56 ps と報告されている⁵⁹. 今回測定された 0.28 ps の時定数はアセトニトリル溶液中の溶媒和の時定数に一致する. 光照射後 0.28 ps 以内に *trans*-スチルベンから放出された電子が 0.28 ps の時定数で溶媒和される過程を観測したと考えられる.

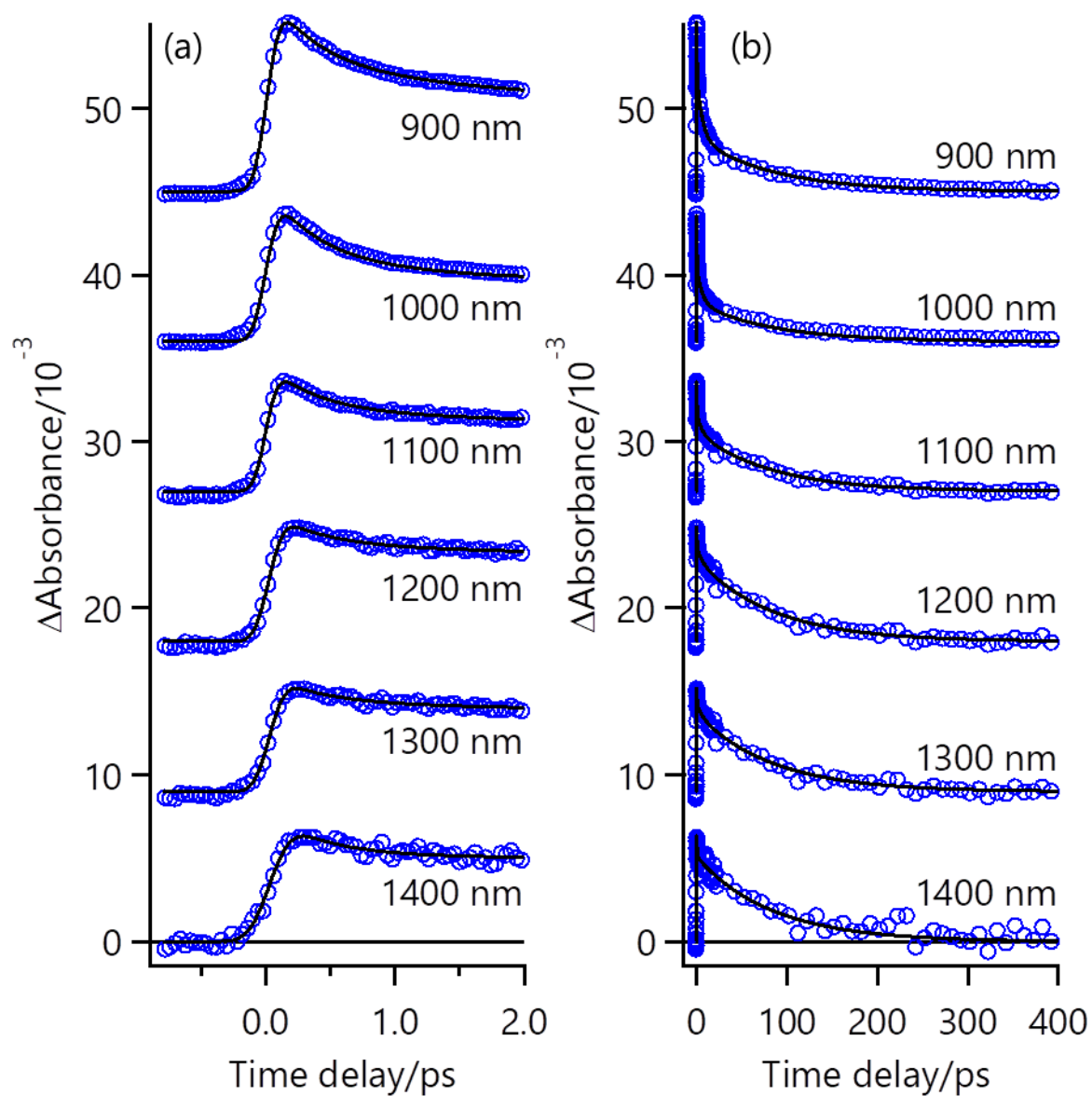


図 3-6 ヘプタン溶液中での *trans*-スチルベンの吸光度時間変化. 実線は指数関数による近似. (a)-0.8 ps から 2.0 ps までの結果. (b)-1.0 ps から 400 ps までの結果.

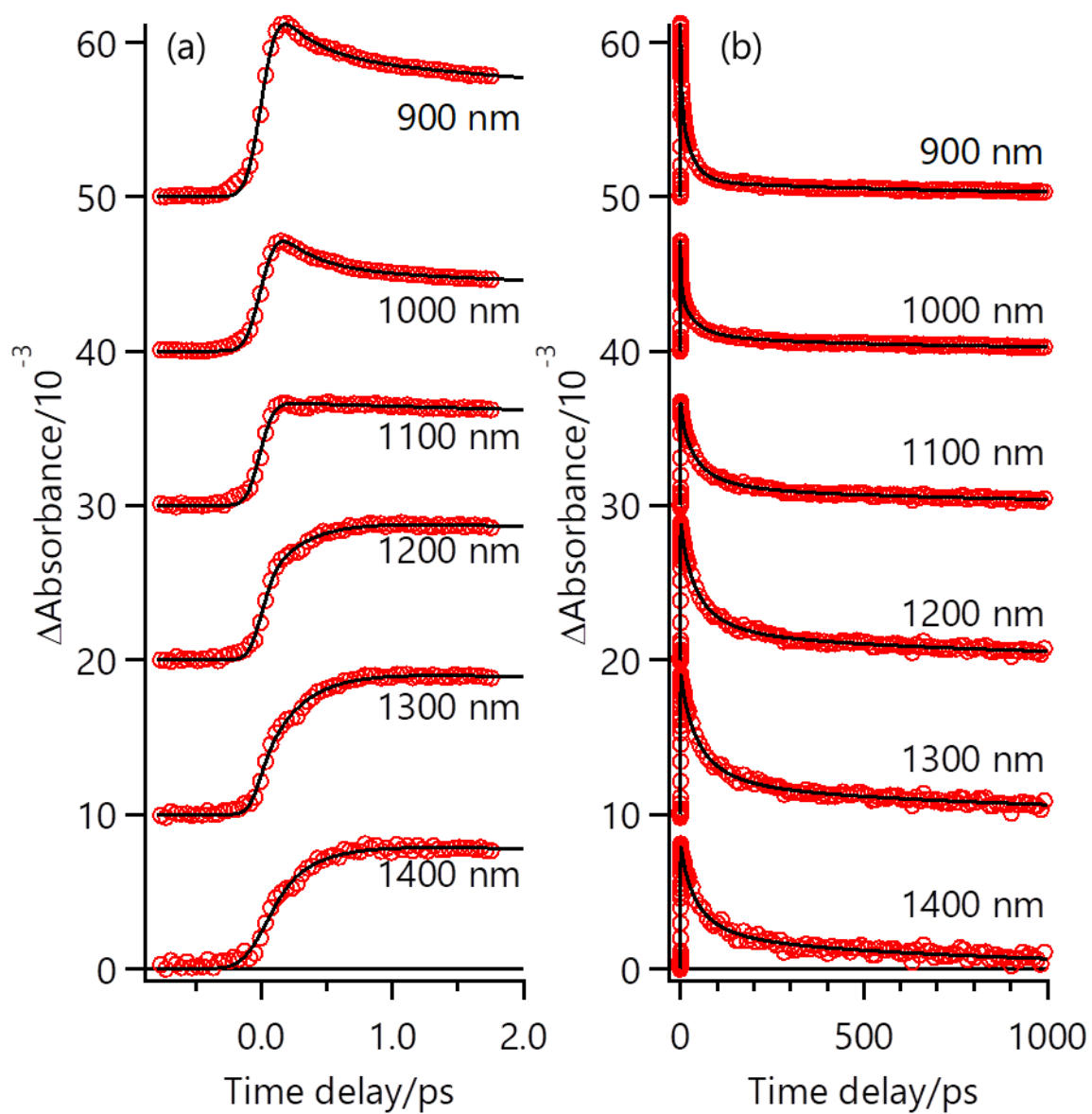


図 3-7 アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンの吸光度時間変化. 実線は指数関数による近似. (a)-0.8 ps から 2.0 ps までの結果. (b)-1.0 ps から 1000 ps までの結果.

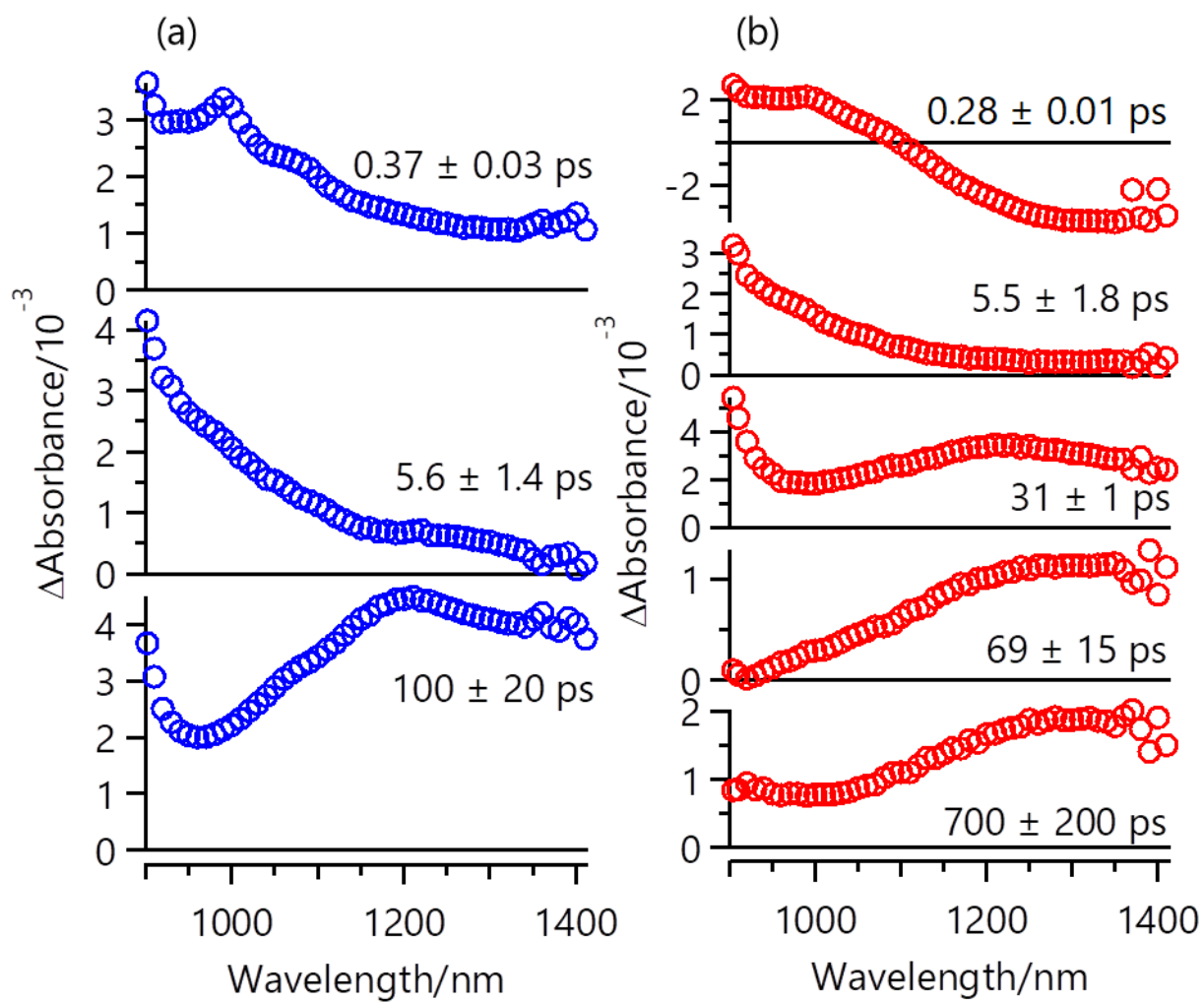


図 3-8 (a) ヘプタン溶液中と (b) アセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンの decay associated spectra.

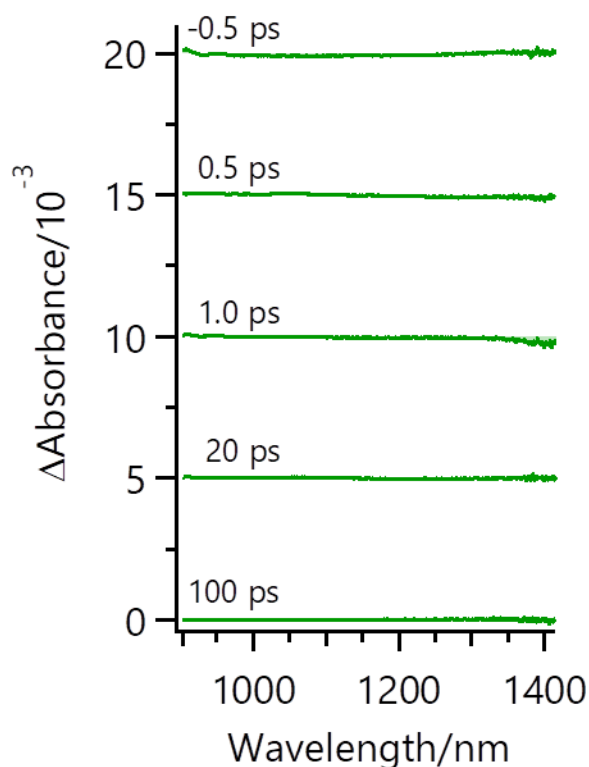


図 3-9 *trans*-スチルベン/アセトニトリル溶液の時間分解吸収スペクトル（図 3-2）と同条件で測定したアセトニトリルの時間近赤外吸収スペクトル。

3-4. ラジカルカチオンと溶媒和電子の時定数の違い，光イオン化機構

本研究では，*trans*-スチルベンから放出された電子が 0.28 ps の時定数で溶媒和電子になる過程を観測した．先行研究では，*trans*-スチルベンのラジカルカチオンの信号は 17 ps⁶，24 ps^{15,16}，38 ps¹⁵ の時定数で立ち上がると報告されている．電子とラジカルカチオンは同時に生成しているはずである．しかしながら，電子の増加の時定数はラジカルカチオンのそれよりも二桁も速い値になった．そのため，基底状態ラジカルカチオンの前駆体を考える必要がある．

一つ目の候補は，Rydberg 状態のような中性分子の高励起状態である．溶液中においても分子の Rydberg 状態による寄与が提案されている^{12,60}．もし分子が高励起状態に遷移し，その高励起状態からラジカルカチオンになるのに数十ピコ秒かかる場合，電子が中性分子から放出されるのにも同じ時定数が必要だと考えられる．しかしながら，本研究の結果は電子が光照射後 0.28 ps 以内に放出されていること示している．

次の候補として電子とラジカルカチオンからなるイオン対^{15,61,62}を考える．もし前駆体としてイオン対が存在するのであれば，ラジカルカチオンと電子の溶媒和は同時に進行すると予想される．しかしながら，放出された電子の溶媒和は，ラジカルカチオンよりも速く，0.28 ps の時定数で完了している．

3 つ目の候補として，励起状態のラジカルカチオンを考える．励起状態のラジカルカチオンは十数ピコ秒の時定数で基底状態へ緩和する可能性がある．緩和過程でラジカルカチオンの振動緩和によって溶媒和にかかわる溶媒分子が熱励起される．次いで溶媒和分子がバルクの溶媒分子と熱平衡化するまで，ラジカルカチオンの溶媒和構造が乱される．溶媒和の進行に伴って基底状態ラジカルカチオンの電子吸収スペクトルや共鳴ラマン散乱が増加する．光照射直後に励起状態のラジカルカチオンが生成しているならば，溶媒和電子とラジカルカチオンの信号増加の時定数が一致しないことを説明できる．そこで，図 3-10 の光イオン化機構を提案する．光照射 0.28 ps 以内に励起状態のラジカルカチオンと電子が生成する．励起状態ラジカルカチオンは基底状態

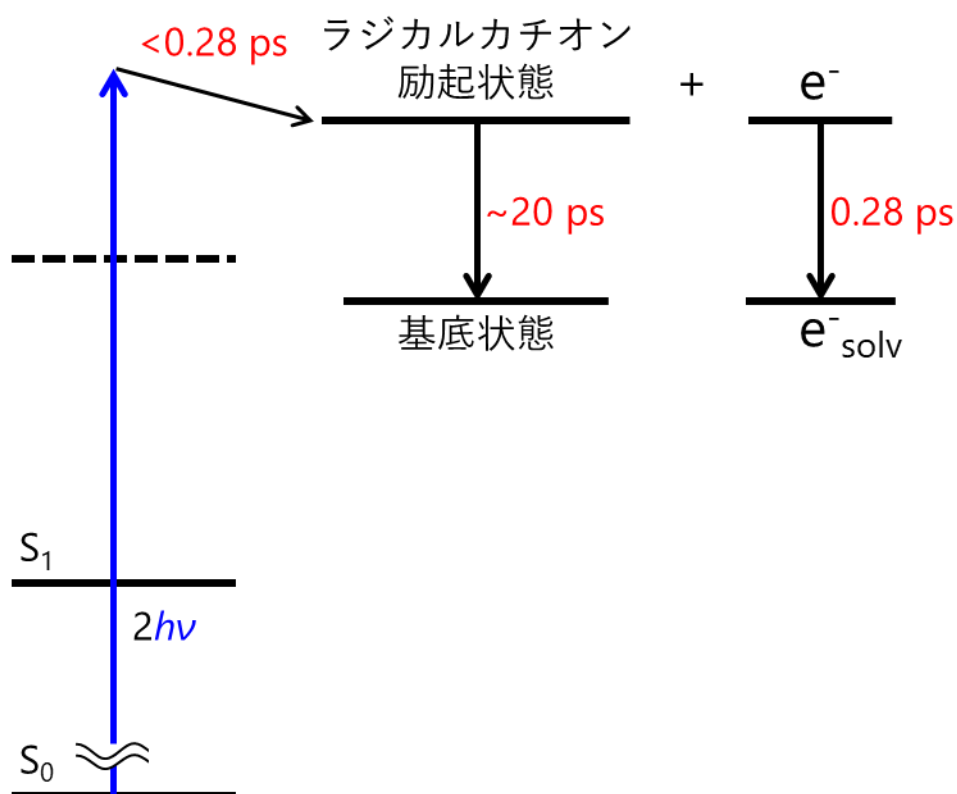


図 3-10 アセトニトリル溶液中の芳香族化合物の光イオン化機構. 光照射後 0.28 ps 以内に電子励起状態のラジカルカチオンが生成し，20 ps の緩和過程を経て電子基底状態のラジカルカチオンが生成する．

へと緩和していく。この機構の場合、励起状態の緩和過程が時間分解分光法により 17 ps⁶, 24 ps^{15,16}, 38 ps¹⁵ の時定数として観測されたと考えることができる。先行研究でラジカルカチオンの前駆体として帰属されている 440 nm の吸収帯は励起状態のラジカルカチオンの可能性がある。

3-5. 結論

本研究ではアセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンの二光子イオン化に伴って放出された電子の時間分解近赤外吸収スペクトルを観測した。電子の吸収帯は 0.28 ± 0.01 ps で増加した。ラジカルカチオンの信号は 17 ps⁶, 24 ps^{15,16}, 38 ps¹⁵ の時定数で増加すると報告されており、電子の観測結果と一致しない。これらの結果より、0.28 ps 以内に電子が放出するとともに励起状態のラジカルカチオンが生成したことを示唆している。報告されているラジカルカチオンの信号増加は励起状態の緩和に伴う基底状態の生成を反映していると考えられる。本研究では励起状態を含む *trans*-スチルベンの光イオン化機構を提案した。この機構は電子とラジカルカチオンの時定数の不一致を説明することができる。

3-6. 参考文献

- 1 K. H. Grellmann and A. R. Watkins, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **9**, 439–443.
- 2 Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1680–1682.
- 3 T. Dudev, T. Kamisuki, N. Akamatsu and C. Hirose, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4999–5002.
- 4 Y. Sasaki and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9179–9185.
- 5 T. Nakabayashi, S. Kamo, H. Sakuragi and N. Nishi, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8605–8614.
- 6 T. Nakabayashi, S. Kamo, K. Watanabe, H. Sakuragi and N. Nishi, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **355**, 241–248.
- 7 M. Hara, S. Tojo and T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2004, **162**, 121–128.
- 8 Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4031–4035.
- 9 Y. Hirata, Y. Tanaka and N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **193**, 36–40.
- 10 Y. Hirata, M. Ichikawa and N. Malaga, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 3872–3874.
- 11 J. Oberlé, E. Abraham, A. Ivanov, G. Jonusauskas and C. Rullière, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 10179–10186.

- 12 M. Koga, Y. Yoneda, H. Sotome and H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 2889–2898.
- 13 M. Koga, Y. Miyake, M. Hayasaka, H. Sotome and H. Miyasaka, *J. Chem. Phys.*, 2021, **154**, 054304.
- 14 M. Takahashi and K. Kimura, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 1628–1632.
- 15 H. Miki, K. Yoshida, C. Kawate, R. Shimada, T. Takaya, K. Iwata and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **527**, 27–30.
- 16 Lynetta M. Mier, The Ohio State University, 2012.
- 17 F. E. Doany, B. I. Greene and R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **75**, 206–208.
- 18 R. E. Hester, P. Matousek, J. N. Moore, A. W. Parker, W. T. Toner and M. Towrie, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **208**, 471–478.
- 19 S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig and N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3256–3273.
- 20 A. L. Houk, I. L. Zheldakov, T. A. Tommey and C. G. Elles, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 9335–9344.
- 21 K. Iwata and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **196**, 462–468.
- 22 K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 632–637.
- 23 H. Hamaguchi and K. Iwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75**, 883–897.
- 24 K. Iwata, R. Ozawa and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 3614–3620.
- 25 M. Lee, G. R. Holtom and R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **118**, 359–363.
- 26 S. K. Kim, S. H. Courtney and G. R. Fleming, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **159**, 543–548.
- 27 R. Ozawa and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, 2001, **30**, 736–737.
- 28 T. Elsaesser and W. Kaiser, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1991, **42**, 83–107.
- 29 M. S. Matheson, W. A. Mulac and J. Rabani, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 2613–2617.
- 30 F. Y. Jou and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 2383–2387.
- 31 A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin and A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 1559–1562.
- 32 R. Lian, R. A. Crowell and I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1510–1520.
- 33 R. R. Hentz and G. A. Kenney-Wallace, *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 514–519.
- 34 W. J. Chase and J. W. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2835–2845.
- 35 G. A. Kenney-Wallace and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2572–2586.
- 36 Y. Hirata and N. Malaga, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8503–8505.
- 37 A. Singh, H. D. Gesser and A. R. Scott, *Chem. Phys. Lett.*, 1968, **2**, 271–273.
- 38 I. P. Bell, M. A. J. Rodgers and H. D. Burrows, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1977, **73**, 315–326.
- 39 C. Xia, J. Peon and B. Kohler, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 8855–8866.
- 40 S. C. Doan and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 4216–4221.

- 41 S. C. Doan and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1471–1476.
- 42 J. F. Wishart and P. Neta, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7261–7267.
- 43 J. F. Wishart, A. M. Funston, T. Szreder, A. R. Cook and M. Gohdo, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 353–363.
- 44 T. Toigawa, M. Gohdo, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang and Y. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.*, 2016, **123**, 73–78.
- 45 R. M. Musat, T. Kondoh, M. Gohdo, Y. Yoshida and K. Takahashi, *Radiat. Phys. Chem.*, 2016, **124**, 14–18.
- 46 M. Ye and K. Iwata, *Chem. Lett.*, 2019, **48**, 422–425.
- 47 S. Okino, T. Takaya and K. Iwata, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 1059–1061.
- 48 T. Takaya and K. Iwata, *Analyst*, 2016, **141**, 4283–4292.
- 49 T. Takaya, M. Anan and K. Iwata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 3320–3327.
- 50 W. Hub, U. Klüter, S. Schneider, F. Dörr, J. D. Oxman and F. D. Lewis, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 2308–2315.
- 51 J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 851–856.
- 52 L. Onsager, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 554–557.
- 53 H. T. Choi, D. S. Sethi and C. L. Braun, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 6027–6039.
- 54 Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 1640–1644.
- 55 L. D. A. Siebbeles, U. Emmerichs, A. Hummel and H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9339–9347.
- 56 K. Ishii, S. Takeuchi and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398**, 400–406.
- 57 S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu and T. Tahara, *Science*, 2008, **322**, 1073–1077.
- 58 M. Sajadi, A. L. Dobryakov, E. Garbin, N. P. Ernsting and S. A. Kovalenko, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **489**, 44–47.
- 59 W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson and P. F. Barbara, *Chem. Phys.*, 1991, **152**, 57–68.
- 60 M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **12**, 339–343.
- 61 W. Hub, S. Schneider, F. Dörr, J. T. Simpson, J. D. Oxman and F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2044–2045.
- 62 W. Hub, S. Schneider, F. Dörr, J. D. Oxman and F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 708–715.

第4章 フェムト時間分解近赤外吸収分光法で観測 したビフェニルの光イオン化とそれに伴う エネルギー分配

4-1. 序論

前章でアセトニトリル溶液中の *trans*-スチルベンを光イオン化させて、電子の生成過程を観測した。電子基底状態ラジカルカチオン (D_0) の信号と比較して、イオン化直後に励起状態ラジカルカチオンが生成する機構を提案した。しかし、どのような励起状態が生成しているのかは明らかとなっていない。本章ではビフェニルの光イオン化を観測して、励起状態を含めた芳香族化合物のイオン化機構を提案する。ビフェニルは *trans*-スチルベンのように光イオン化や励起状態に関する知見が豊富である。それに加えて、300 - 345 nm の範囲で定常吸収を示さないため、電子の過渡吸収帯だけを観測されることが期待される。

4-1-1. ビフェニルの光イオン化反応

ビフェニルは、極性溶媒中で紫外光照射によってイオン化する基本的な芳香族化合物のひとつである。光イオン化に伴うラジカルカチオンの生成、消滅過程や電子励起状態がよく調べられている。Sasaki と Hamaguchi らはアルコール溶液中で 266 nm (4.66 eV) の一光子励起によって生成したラジカルカチオンを観測した。一光子励起であったことより、ビフェニル S_1 状態に遷移した後に電子を解離するイオン化機構を提案した¹。しかしながら、ビフェニルのイオン化ポテンシャルは光電子分光法によって 8.34 eV と報告されている²。溶液中でイオン化ポテンシャルが低下すると提案した¹。極性溶媒中では気相中とは異なるイオン機構が存在すると考えられる。

Nakabayashi らは時間分解ラマン分光法を用いて、ビフェニルの二光子イオン化過程を観測した。アセトニトリル溶液中では 262 nm の紫外光照射後、ラジカルカチオンの信号は 20 ps の時定数で立ち上がった。この時定数は溶媒によって異なり、ブタノールと酢酸エチル溶液中では、装置応答時間 (5 ps) 以内に増加した。彼らは振動励起 D_0 状態が生成するイオン化機構を提案した。ラジカルカチオンの振動エネルギーは周囲の溶媒分子に移動する。この熱化過程により溶媒和圏の分子が励起されて、ラジカルカチオンの溶媒和構造が乱される。次に、溶媒和圏の分子からバルクの溶媒分子へ熱拡散が進行する。これらの緩和過程が完了するまで、最安定な溶媒和構造をとることができない^{3,4}。しかしながら、ブタノールと酢酸エチル溶液中でも、ラジカ

ルカチオンの振動緩和過程が観測されており、 D_0 状態ビフェニルの遅い信号増加を振動緩和と溶媒和構造の乱れだけで説明できるかは明らかではない。

4-1-2. 余剰エネルギー

光イオン化ではイオン化ポテンシャルと励起エネルギーの差に相当する余剰エネルギーが生じる。この余剰エネルギーはラジカルカチオンと電子に分配される。ラジカルカチオンは余剰エネルギーを内部自由度と並進エネルギーとして受け取る。対して、電子は回転や振動の自由度がないので、並進エネルギーとして受け取る。イオン化直後のラジカルカチオンは余剰エネルギーの一部を受け取った状態になっている。余剰エネルギーを見積もることで、ラジカルカチオンの励起状態を調べることが出できる。本章ではアセトニトリル溶液中のビフェニルをイオン化させて、放出される電子を観測する。電子の生成量からイオン化のしきい値と余剰エネルギーを見積もることで、極性溶媒中のラジカルカチオンの前駆体を議論する。

4-2. 実験方法

4-2-1. フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法

イオン化に伴い放出された電子を時間分解近赤外吸収分光計⁵⁻⁷で観測した。Ti:Sapphire 再生増幅器の出力 (Legend Elite-HE, Coherent; 800 nm, 3.3 mJ, 100 fs, 1 kHz) を 2 つに分割し、ポンプ光とプローブ光として用いた。出力の一方を、光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Light Conversion) と BBO 結晶によって 300 - 345 nm へ波長変換し励起光とした。もう一方の出力は Sapphire 板にゆるく集光して白色光に変換した。そのうち近赤外領域 (900 - 1550 nm) をプローブ光として試料に集光した。試料を透過したプローブ光を分光器で分散した後、InGaAs マルチチャンネル検出器で検出した。プローブ光の偏光はポンプ光に対して 54.7° に設定した。各励起波長で過渡吸収スペクトルを取得した。図 4-1 にアセトニトリル溶液中で観測したビフェニルの定常吸収スペクトルを示す。300 - 345 nm の励起光は電子基底状態ビフェニルの吸収帯に共鳴しないので、一光子励起が起きない。過渡吸収スペクトルを測定したときに、励起状態のビフェニルは観測されずに二光子イオン化過程の生成物のみが観測さ

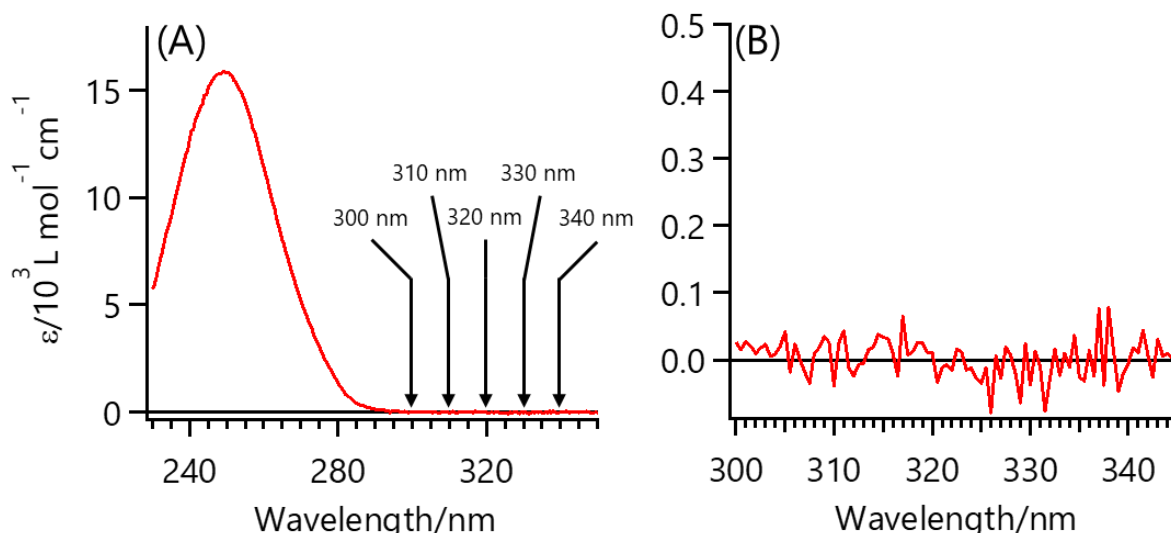


図 4-1 (A) アセトニトリル溶液中の定常状態吸収スペクトル. (B) 300 - 345 nm を拡大したスペクトル.

れることが期待される.

4-2-2. ピコ秒時間分解ラマン分光計

ピコ秒時間分解ラマンスペクトルはピコ時間分解ラマン分光計⁸で測定した. Ti:Sapphire 再生増幅器 (Legend Elite-HE, Coherent; 800 nm, 3.3 mJ, 100 fs, 1 kHz) の出力を二分割してポンプ光とプローブ光にした. ポンプ光は OPA (TOPAS-Prime, Light Conversion) と BBO 結晶により 300 nm に変換し, プローブ光は OPA (OPerA, Coherent) と BBO 結晶によって 632 nm に波長変換した. ビフェニルのラジカルカチオンは 680 nm に吸収帯をもっている^{1,9-11}. 632 nm のプローブ光で共鳴ラマン散乱を測定できる. ポンプ光とプローブ光をダイクロイックミラー上で重ねて試料に集光した. 散乱光を分光器 (SpectraPro HRS-300, Teledyne Princeton Instruments; 30 cm, 1200 grooves/mm) へ導入し, 電子冷却 CCD 検出器 (PIXIS-256E-SP, Teledyne Princeton Instruments; 1024 × 256 channels) で検出した. ポンプ光とプローブ光の偏光は平行条件に設定した.

ビフェニル (Special grade) とアセトニトリル (HPLC grade) は和光純薬で購入し, そのまま使用した. 試料の濃度は $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ に調整した. すべての実験は室温下で行った.

4-3. 実験結果

4-3-1. ビフェニルのピコ時間分解ラマンスペクトル

アセトニトリル溶液中のビフェニルを 300 nm の紫外光でイオン化させた．得られてスペクトルを図 4-2 (a) に示す．観測された全てのバンド (1019 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} , 1499 cm^{-1} , 1609 cm^{-1}) はビフェニルのラジカルカチオンによるものである^{1,3,12}． 1338 cm^{-1} のラマンバンドをローレンツ関数で近似し，面積強度を算出した．図 4-2 (b) に示した面積強度 I の時間変化を，指数関数と装置応答関数の畳み込み積分

$$I = I \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \otimes \exp\left\{ -\left(\frac{t}{\tau_{\text{resp}}/2\sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right\} \quad (4-1)$$

で近似した．ただし， t は遅延時間， τ_{resp} は装置応答時間である．ラジカルカチオンのラマンバンドが $10 \pm 3\text{ ps}$ の時定数で増加していることがわかった．光照射後からバンドの高波数シフトと狭帯化も観測された． 1338 cm^{-1} のバンドのピーク位置と半値全幅の時間変化を図 4-3 に示した．高波数シフトと狭帯化していることがわかった．

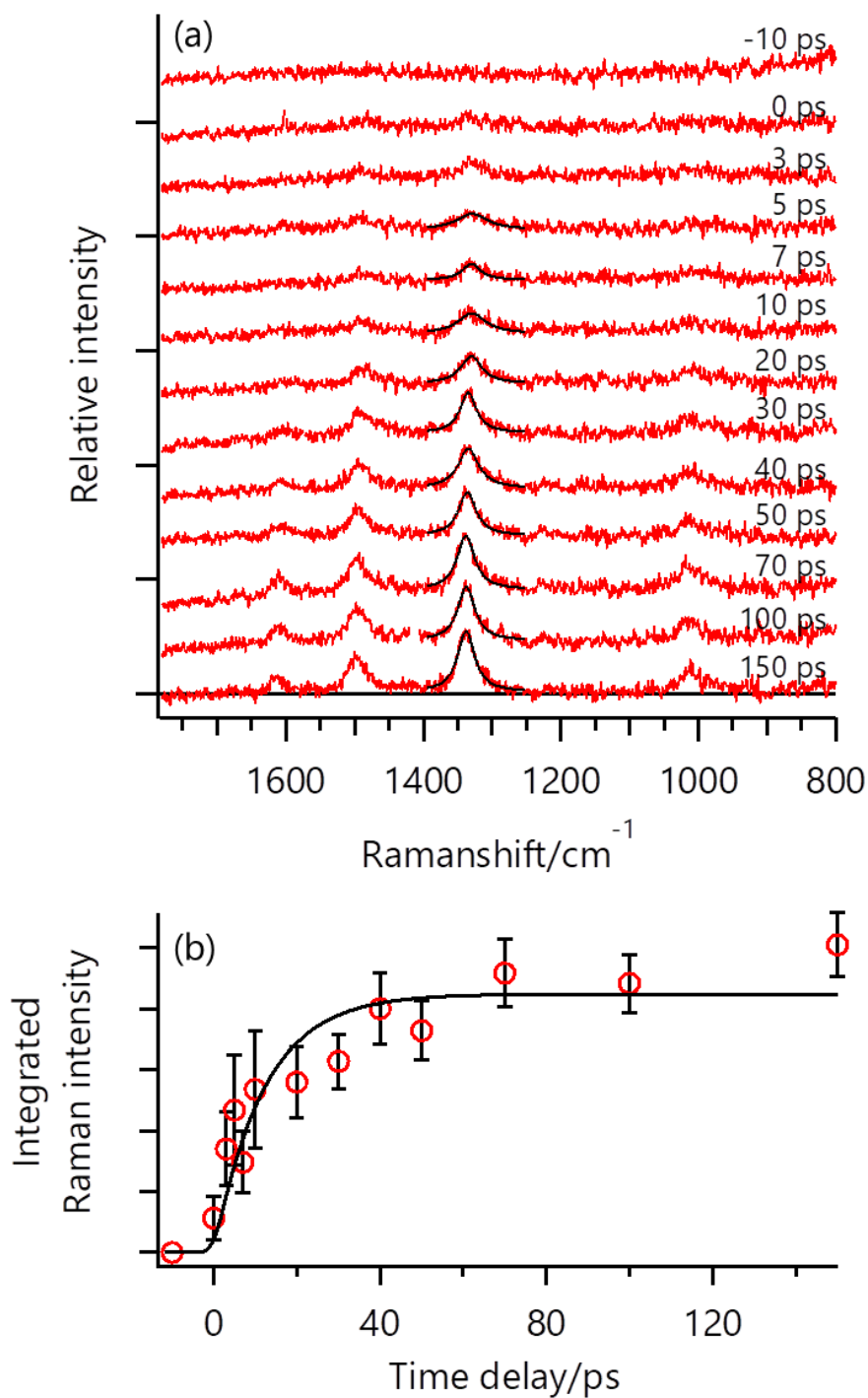


図 4-2 (a)アセトニトリル溶液中で測定したビフェニルのピコ秒時間分解ラマンスペクトル. ポンプ光は 300 nm, プローブ光は 633 nm である. 観測されたラマンバンドはすべてビフェニルラジカルカチオンである. 黒線はローレンツ関数による近似の結果. (b)面積強度の時間変化. 1338 cm⁻¹ のラマンバンドをローレンツ関数で近似して, 面積強度を遅延時間に対してプロットした. 黒線は増加指数関数と装置応答関数の畳み込み積分で近似した結果であり, 10 ± 3 ps の時定数が得られた.

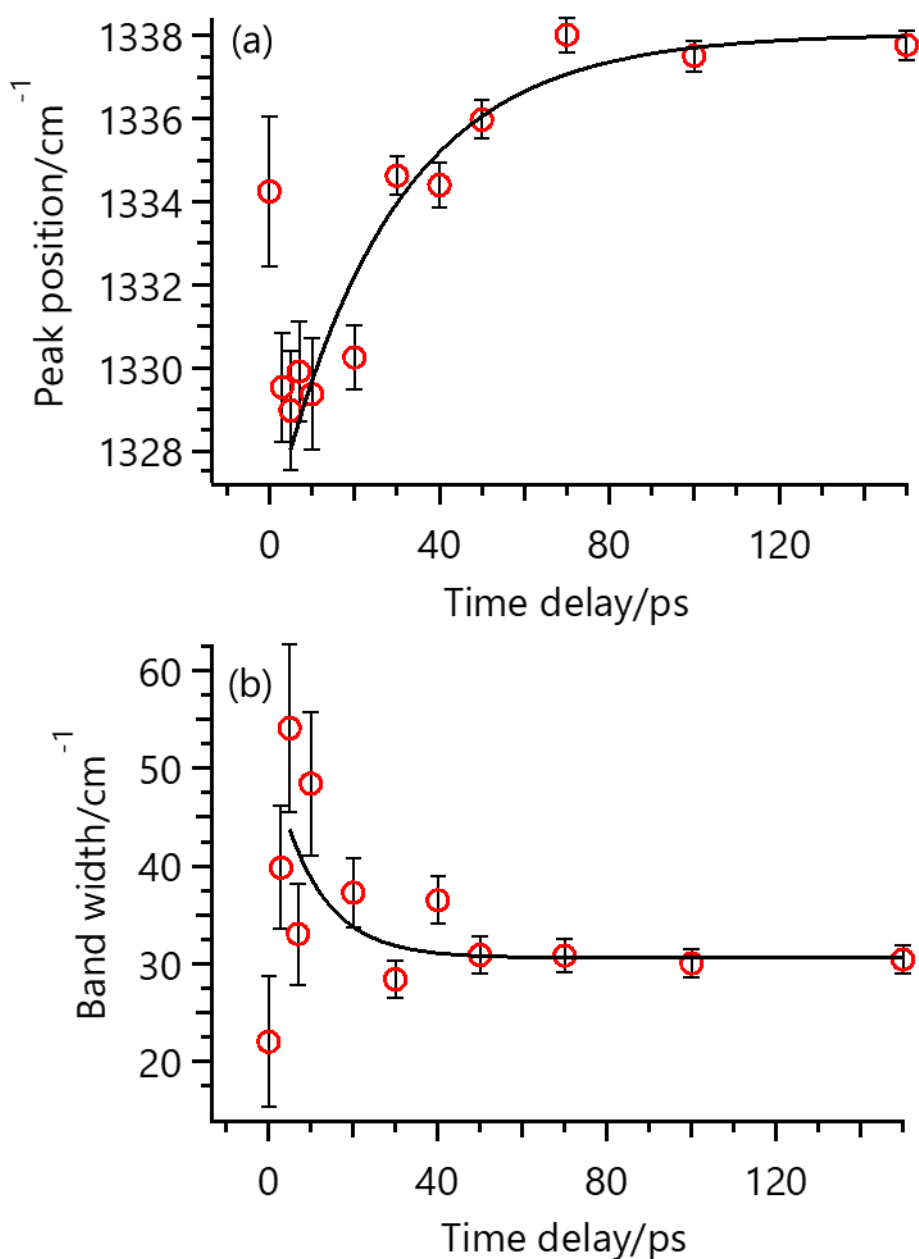


図 4-3 ビフェニルラジカルカチオンのラマンバンドの(a)ピーク位置と(b)半値全幅の時間変化. 1338 cm^{-1} のラマンバンドをローレンツ関数で近似した.

4-3-2. ビフェニルのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトル

フェムト秒時間分解近赤外吸収分光計で測定したアセトニトリル溶液中のビフェニルのスペクトルを図 4-4 (a) に示す. 光照射後 0.5 ps で観測領域全体に幅の広い吸収帯が観測された. 1 ps までに吸光度が増加し, 1400 nm 付近に吸収帯のピークが観測された. この吸収帯は 1 ps までに増加して $69 \pm 33\text{ ps}$ と $1500 \pm 800\text{ ps}$ で減少した.

観測された吸収帯の帰属を行うために、ビフェニルのヘプタン溶液とヘプタンのみの試料にアセトニトリル溶液中と同様の測定を行った (図 4-4 (b)). 光照射直後からピークのない幅広い吸収帯が観測された. 1450 nm から 1000 nm にかけて徐々に吸光度が減少した. これは 1450 nm よりも長波長側に吸収帯のピークがあり, その端を観測しているためだと思われる. 図 4-5 で 900 - 1450 nm で平均した吸光度を遅延時間に対してプロットして, 二重指数関数で近似すると 1.2 ps と 350 ps の時定数が得られた. いずれの時間においても二つのスペクトルが一致しており, 図 4-4 (b) に示した吸収はヘプタンに由来すると考えられる. パルスラジオリシスの先行研究¹³によるとアルカン溶液中の電子やアルカンラジカルカチオンは近赤外領域に吸収を示す. この吸収はヘプタンのラジカルカチオンや電子の可能性はある. よって, この観測領域に励起状態のビフェニル由来の吸収がないと考えられる.

アセトニトリル溶液中で観測された吸収帯の励起光強度依存性を測定した. 励起光の強度を変えながら 2 ps における過渡吸収スペクトルを取得した. 吸光度 ΔA を励起

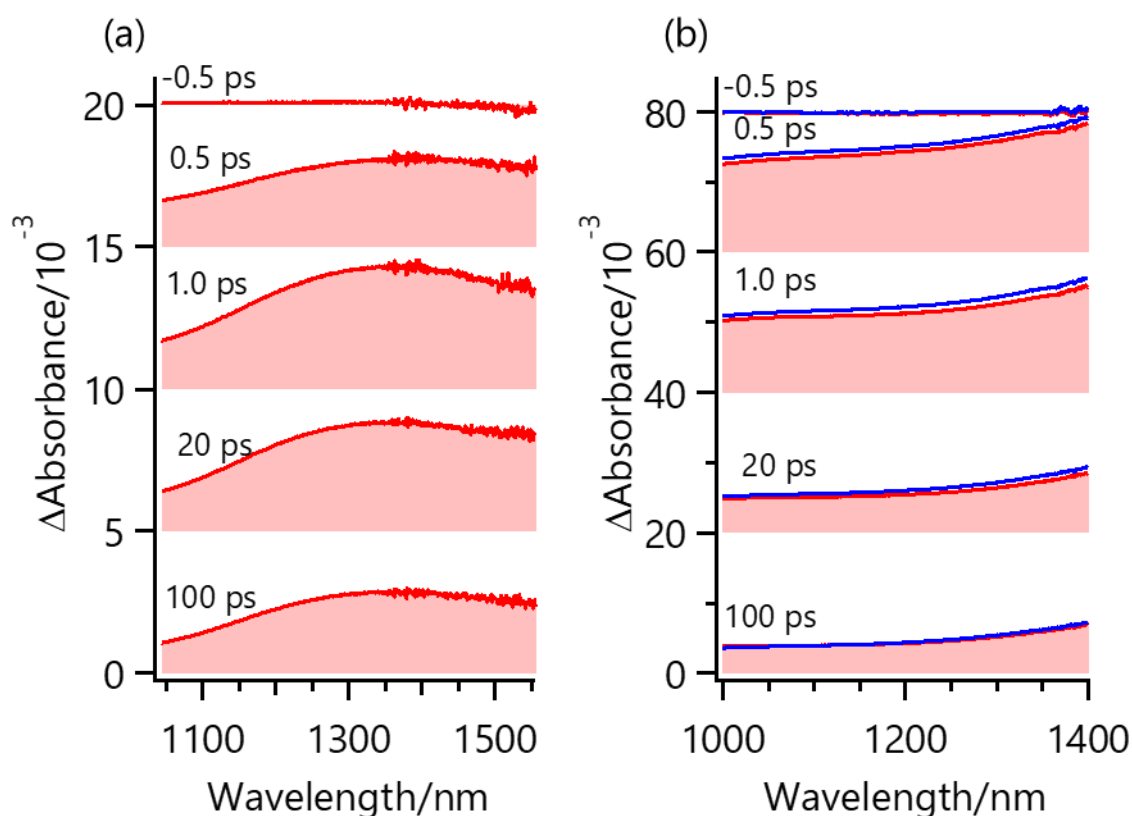


図 4-4 300 nm の励起光を用いた時間分解近赤外吸収スペクトル. (a)アセトニトリル溶液中のビフェニル, (b)ヘプタン溶液中のビフェニル (赤線) とヘプタンのみ (青線).

光強度 I に対してプロット示した結果を図 4-6 に示した。べき乗関数

$$\Delta A = I^n \quad (4-2)$$

で近似すると、吸光度は強度の二乗に比例して増加していることがわかった。これは観測された過渡種が二光子過程によって生成していることを示している。アセトニトリル溶液中でビフェニルの二光子励起状態が生成している場合、ヘプタン溶液中でも観測されると考えられるが、ヘプタン溶液中ではビフェニルの吸収は観測されなかった。つまり、アセトニトリル溶液中で観測された吸収帯は、ビフェニルの励起状態以外で、アセトニトリル溶液中で特有の信号である。D₀ 状態ビフェニルの吸収帯は 400 nm と 680 nm^{1,9-11} に、ナノ秒以上の寿命をもつ¹。知る限りで近赤外領域には報告されていない。アセトニトリル溶液中の電子は~1400 nm¹⁴⁻¹⁷ に 80 ± 5 ps と~600 ps の時

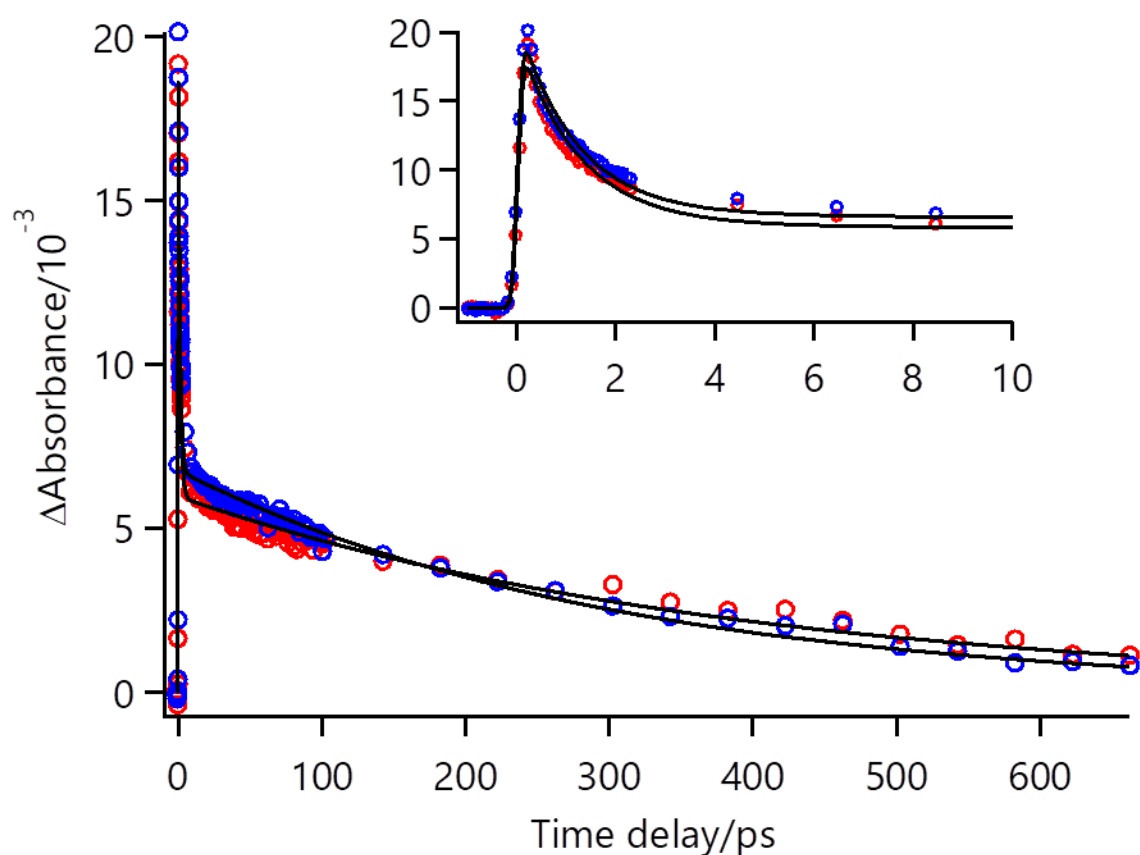


図 4-5 ヘプタンの吸光度の時間変化。ヘプタン溶液中のビフェニル（赤丸）とヘプタンのみ（青丸）。1.2 ps と 350 ps で減衰している（黒線）。

定数¹⁷で減衰する吸収帯をもつ．そこで，本研究で観測された吸収帯はアセトニトリル溶液中の溶媒和電子に帰属する．

しかしながら，ビフェニルだけではなくアセトニトリルもイオン化を起こす可能性がある．そこで，ビフェニル分子なし溶媒のみで測定した時間分解吸収スペクトルを図 4-7 に示す．いずれの時間でも電子は観測されなかった．アセトニトリルはイオン化していないので，図 4-4 (a) の吸収はビフェニルの二光子イオン化によって生成した電子に由来する．

電子の吸収帯は溶媒和の進行に伴い高波数シフトすることが知られている¹⁸⁻²¹．また，高波数側をローレンツ関数で，低波数側をガウス関数で特徴づけられている^{18,22,23}．図 4-4(a)のスペクトル $\Delta A(\nu)$ を式 (4-3) の Gaussian-Lorentzian 関数，

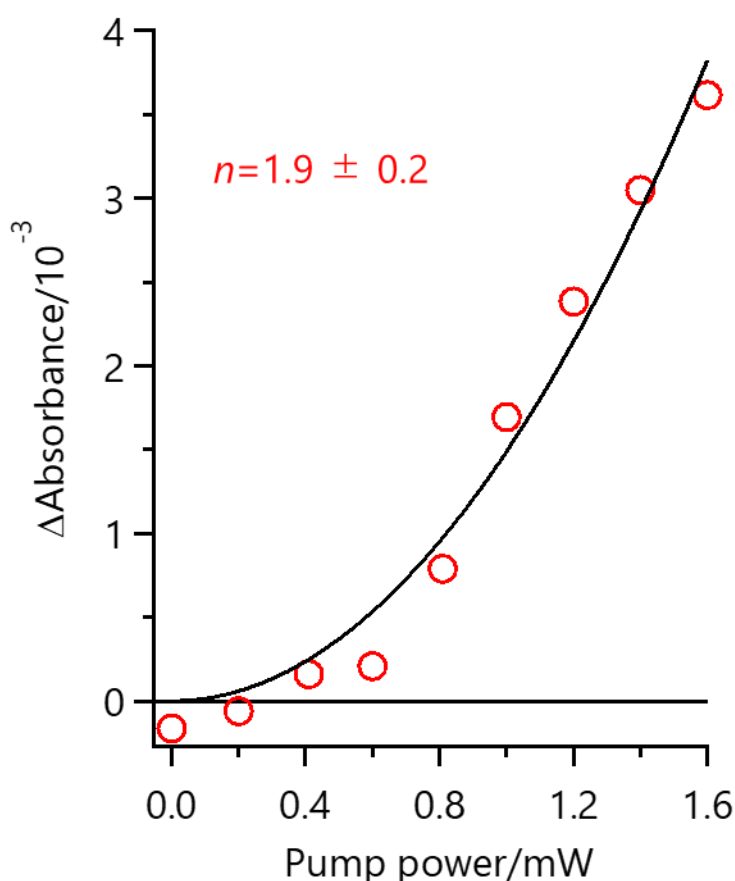


図 4-6 電子の生成量のポンプ光強度依存性．2 ps でアセトニトリル溶液中のビフェニルの過渡吸収スペクトルを測定し，1300 nm の吸光度をポンプ光の強度に対してプロットした．黒線はべき乗関数による近似曲線．

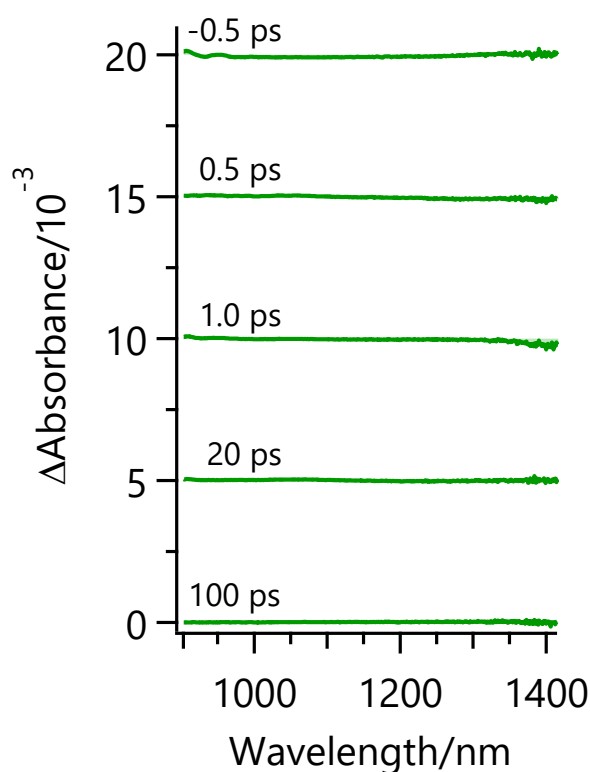


図 4-7 ビフェニル/アセトニトリル溶液の時間分解吸収スペクトル（図 4-4）と同条件で測定したアセトニトリル溶液の時間近赤外吸収スペクトル。

$$\Delta A(\nu) = \frac{A}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_{\max}}{W_L} \right)^2} \quad (\nu > \nu_{\max})$$

$$\Delta A(\nu) = A \exp \left\{ - \left(\frac{\nu - \nu_{\max}}{W_G / \sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right\} \quad (\nu > \nu_{\max}) \quad (4-3)$$

で近似した．プローブ光の光子エネルギー ν を変数として，ピークの位置 ν_{\max} ，強度 A とローレンツ関数の半値半幅 W_L とガウス関数の半値半幅 W_G をパラメータとして用いている．ただし，0.4 ps より前ではピーク位置の決定が困難だったので，0.4 ps 以降のスペクトルについて解析を行った．図 4-8 に示したピーク位置の時間変化は測定精度内では観測されなかった．

電子の生成過程を調べるために，1050 - 1550 nm の吸光度を平均して遅延時間に対してプロットした（図 4-9）．先行研究では，アセトニトリル溶液中の溶媒和電子はアセトニトリル二量体アニオンへの内部転換と再結合で減衰すると提案されており，そ

の減衰曲線は2つの指数関数で近似されている^{16,17}。加えて、サブピコ秒で進行する溶媒和に伴って溶媒和電子の吸光度が増加する。電子の時間変化を1つの増加指数関数と2つの指数関数減衰

$$\Delta A = \left[A_1 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right\} + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right] \otimes \exp\left\{ -\left(\frac{t}{\tau_{\text{resp}}/2\sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right\} \quad (4-4)$$

で近似した。溶媒和電子の吸光度は 0.33 ± 0.04 ps の時定数で増加し、 69 ± 33 ps と 1500 ± 800 ps の時定数で減少した。減少の時定数は先行研究とよく一致している^{16,17}。

前章で報告したアセトニトリル溶液中で *trans*-スチルベンから放出された電子は 0.28 ± 0.01 ps の時定数で増加した。親分子（ビフェニルと *trans*-スチルベン）は異なるにも関わらず、これらの増加の時定数は誤差の範囲内で一致している。おそらくこの増加の時定数は親カチオンに依存しない。中性分子が光励起された直後、放出した電子は溶液中を拡散しながら熱平衡化する²⁴。電子は Onsager 距離の外で熱平衡化し

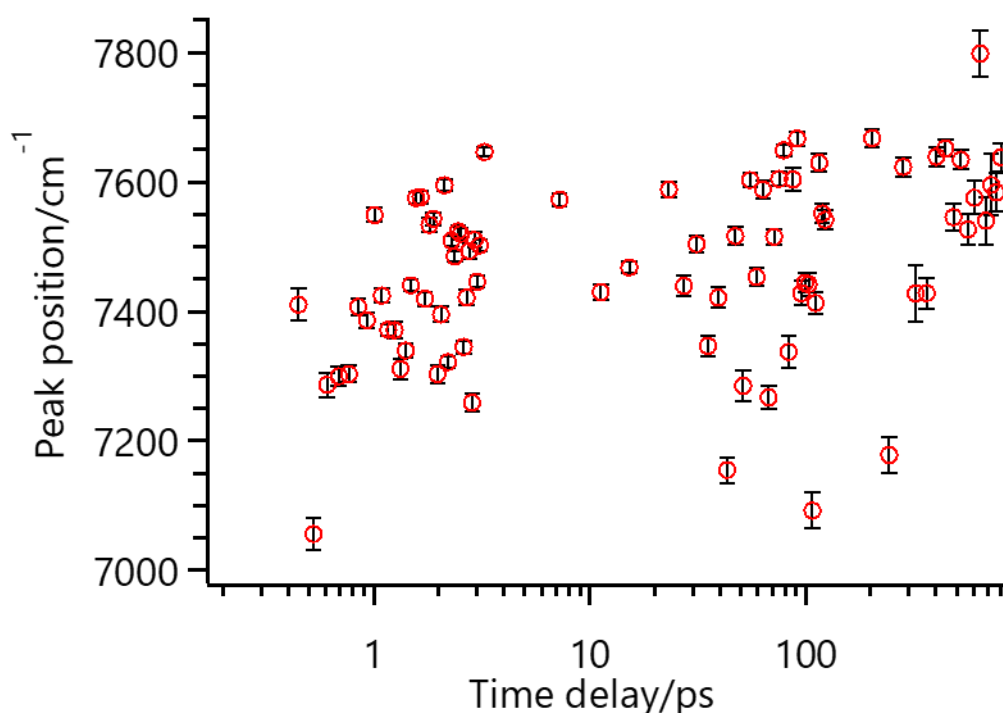


図 4-8 アセトニトリル溶液中における吸収帯のピーク位置。Gaussian-Lorentzian 関数を用いて調べたピーク位置を遅延時間の関数とした。

たとき、溶媒和電子になり安定化する。増加の時定数は、先行研究で報告されているアセトニトリル溶液中の溶媒和時間 0.27-0.56 ps に一致している²⁵。本研究では、親カチオンのクーロン場を逃れ、0.28 ps 以内に溶媒和された電子を観測したと考えられる。

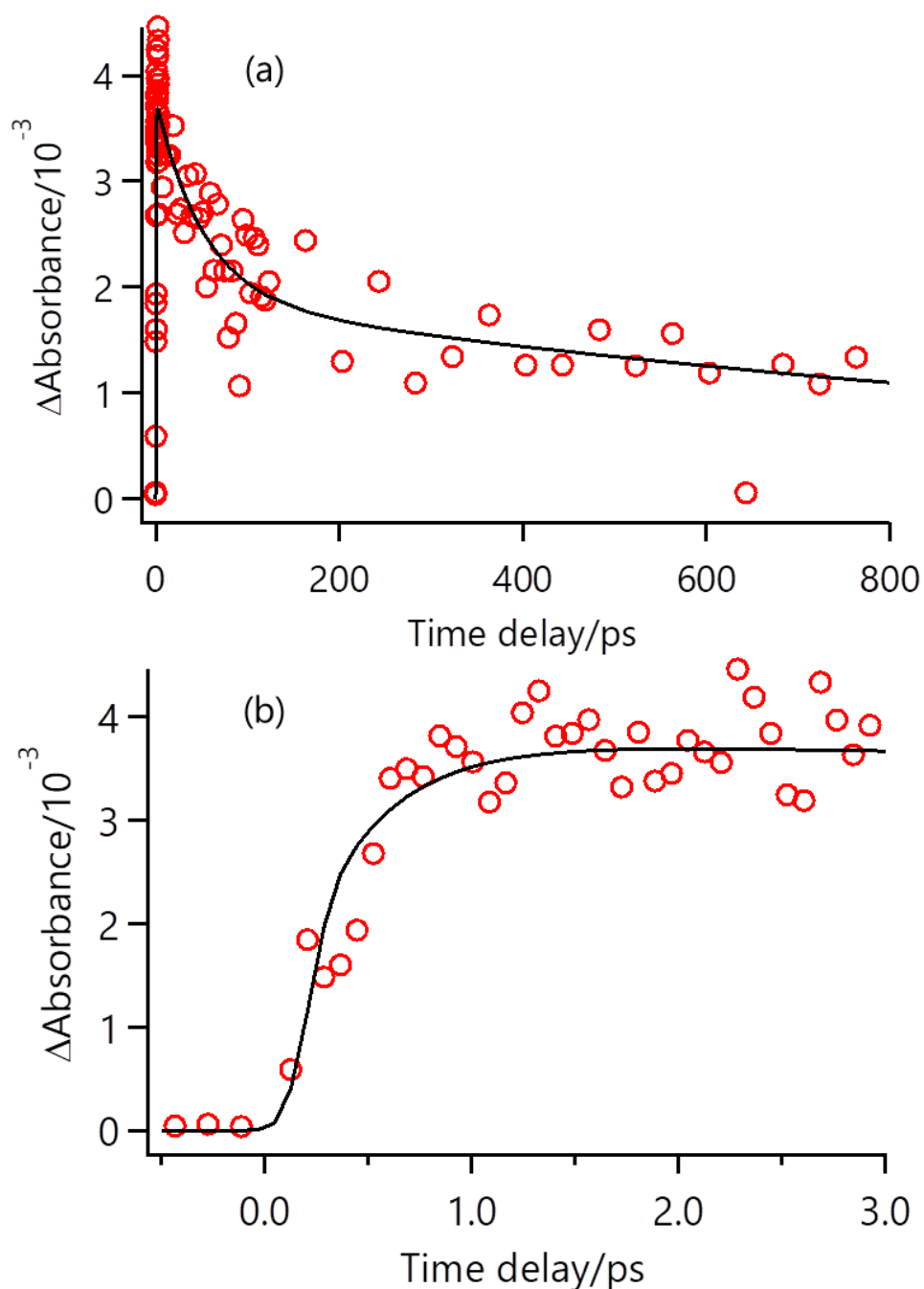


図 4-9 電子の吸光度の時間変化. 縦軸は 1050-1550 nm の吸光度を平均した値. 黒線は 3 つの指数関数 $A_1(1 - \exp(-t/\tau_1)) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$ と装置関数の畳み込みによる近似曲線. 時定数は $\tau_1 = 0.33 \pm 0.04$ ps, $\tau_2 = 69 \pm 33$ ps, $\tau_3 = 1500 \pm 800$ ps となった. (a) -0.5–800 ps までの結果. (b) 3.0 ps までを拡大した結果.

4-3-3. ビフェニルの励起エネルギー依存性

ポンプ光照射後 3.0 ps に測定したアセトニトリル溶液中のビフェニルの過渡吸収スペクトルを図 4-10 に示した. 励起エネルギーが低くなるにつれて電子の生成量が低下した. 電子はイオン化ポテンシャルと励起エネルギーの差に相当する余剰エネルギーの一部を並進エネルギーとして受け取る. 溶液中に放出された電子は並進運動を行いながら, 溶媒分子と衝突により, 熱化するまでエネルギーを失う. このときの電子とラジカルカチオン間の距離 r_0 によって, 電子がクーロン場を逃れる確率 $P(r_0)$ が変化する. 励起エネルギーが低下したとき, 電子の受け取る余剰エネルギーが小さくなる. 熱化距離が短くなりクーロン場を逃れて観測される電子が減ったと考えられる.

溶液中の光イオン化のしきい値は光照射により誘起される電流の測定²⁶や光電子分光法^{27,28}, 吸収分光法²⁹により推定されている. しきい値付近で光電子の収率 A は励起エネルギー $h\nu$ としきい値 E_{th} に対して, 半経験的に

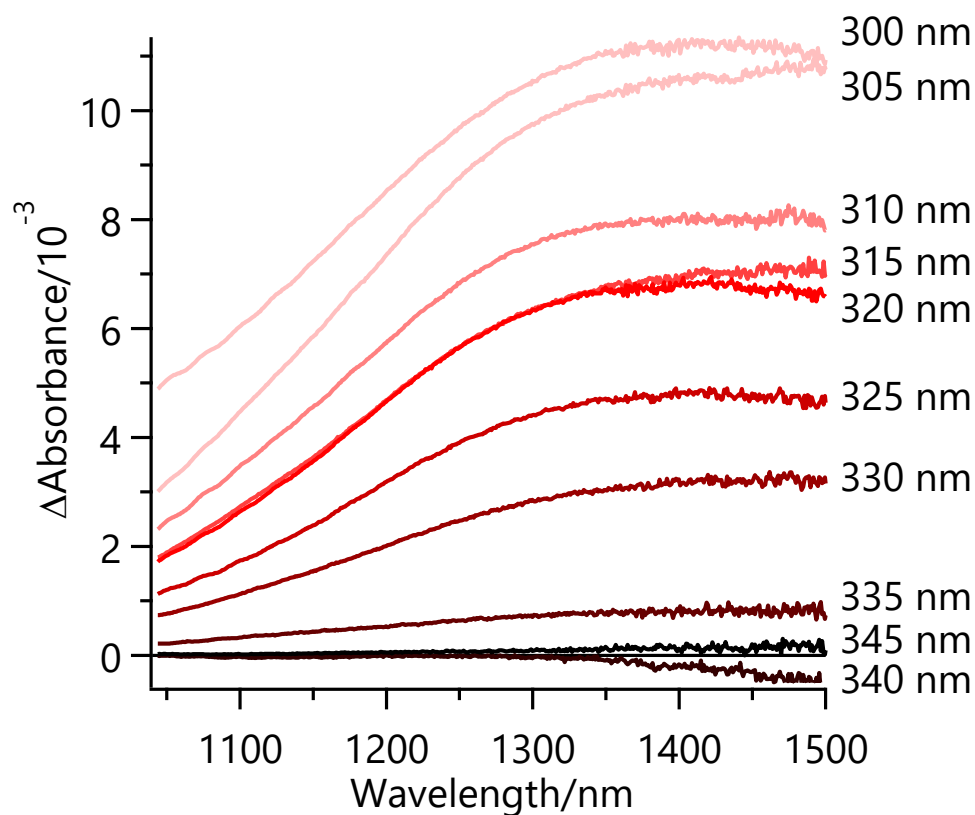


図 4-10 ポンプ光照射後 3 ps に測定したアセトニトリル溶液中のビフェニルの過渡吸収スペクトル. 右側にポンプ光の波長を示した.

$$A \propto (h\nu - E_{th})^n, n = 2 \text{ または } 2.5 \quad (4-5)$$

となることが知られている³⁰.

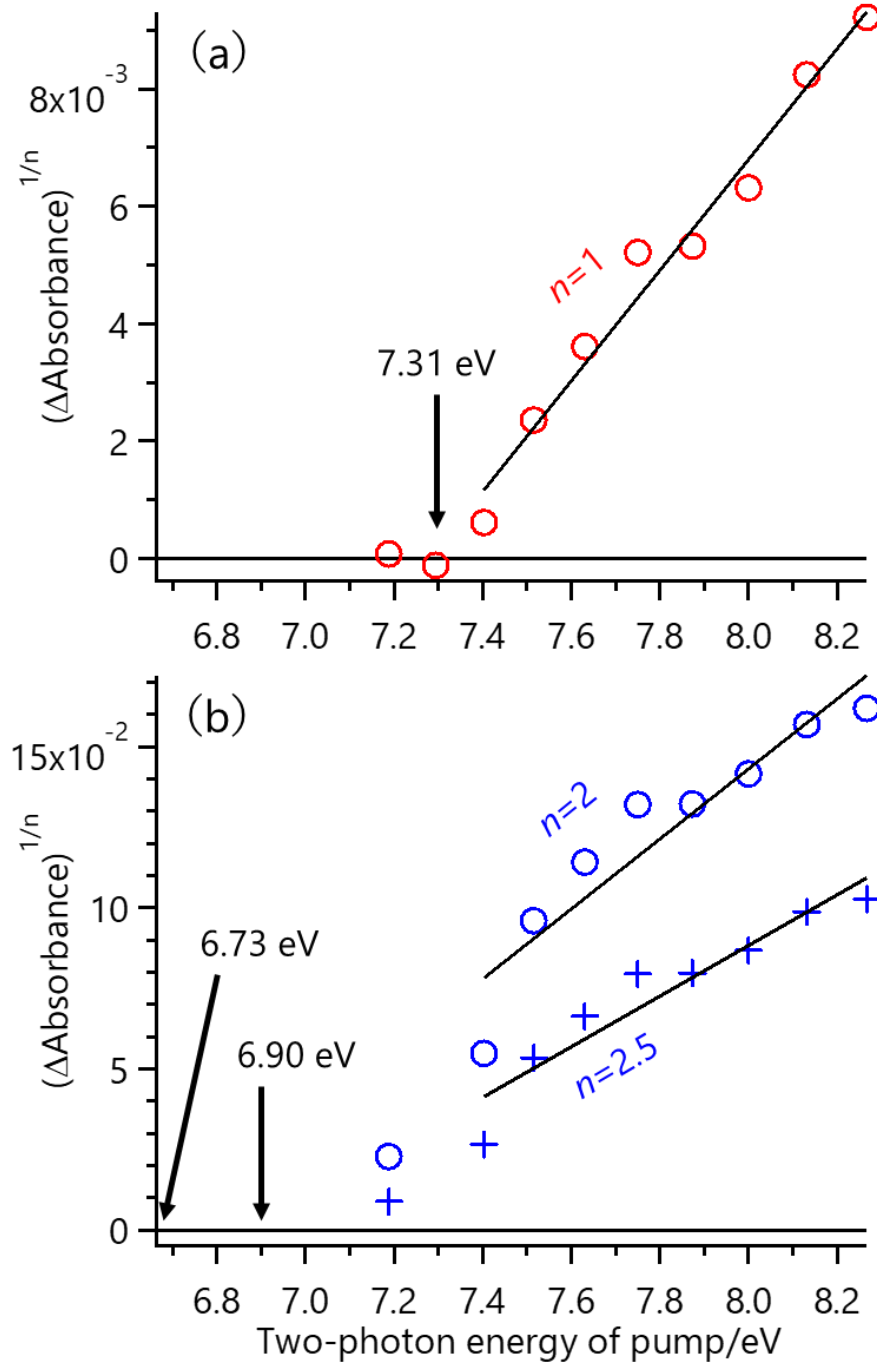


図 4-11 電子生成量のポンプ光エネルギー依存性. (a) $n=1$, (b) $n=2$ と $n=2.5$ に対応する. 黒線は 8.27 eV から 7.40 eV の範囲で行った一次関数による近似. E_{th} は 7.31 ± 0.06 eV ($n=1$), 6.73 ± 0.16 eV ($n=2$), 6.90 ± 0.12 eV ($n=2.5$) となった

図 4-11 に 1040 - 1500 nm で平均値した吸光度をポンプ光の二光子エネルギーに対してプロットした。電子が観測できた 8.27 eV から 7.40 eV の範囲で一次関数による近似を行い、 E_{th} は $7.31 \pm 0.06 \text{ eV}$ ($n=1$), $6.73 \pm 0.16 \text{ eV}$ ($n=2$), $6.90 \pm 0.12 \text{ eV}$ ($n=2.5$) となった。いずれのしきい値も気相のそれ (8.34 eV)² と比べて低くなっている。極性溶媒中では電子やラジカルカチオンの安定化によって、しきい値が気相よりも低くなると報告されている³¹⁻³⁴。本研究でもアセトニトリルによってビフェニルのしきい値が低下したと考えられる。ポンプ光が 300 nm の場合、その二光子エネルギー 8.27 eV としきい値の差から余剰エネルギーを見積もることができる。しきい値として 7.31 eV, 6.90 eV, 6.73 eV を用いると、余剰エネルギーは 0.96 eV, 1.37 eV, 1.54 eV と推定される。

4-4. 考察

4-4-1. 電子とラジカルカチオンの減衰曲線の比較

図 4-12 にアセトニトリル溶液中で観測したビフェニルの光イオン化で生成したラジカルカチオンのラマン散乱信号 (図 4-2) と電子の吸光度 (図 4-9) を重ねて示した。電子とラジカルカチオンは光イオン化によって同時に生成するはずであるが、ラジカルカチオンの増加は電子に比べて明らかに遅い。増加の時定数の違いについては後で議論する。ここでは減衰について議論する。

ラジカルカチオンと電子は再結合によって消滅する場合、それぞれの信号強度は同じ速度で減少するはずである。しかしながら、ラジカルカチオンの信号強度が一定の値を示している間に、電子の信号は時定数 69 ps と 1500 ps で減少している。そのため、100 ps 以内に進行している電子の減少はラジカルカチオンとの再結合ではないと考えられる。先行研究¹⁷でも比較的速い減衰はアセトニトリルの二量体アニオンへの内部転換に帰属されている。ビフェニルはパルスラジオリシスなどで電子捕捉剤として用いられている^{35,36}。アルコール溶液中では、ビフェニルのラジカルカチオンよりも遅れてラジカルアニオンが生成する様子が報告されている¹。イオン化によって放出した電子が中性のビフェニルと再結合し、ラジカルアニオンになった可能性がある。

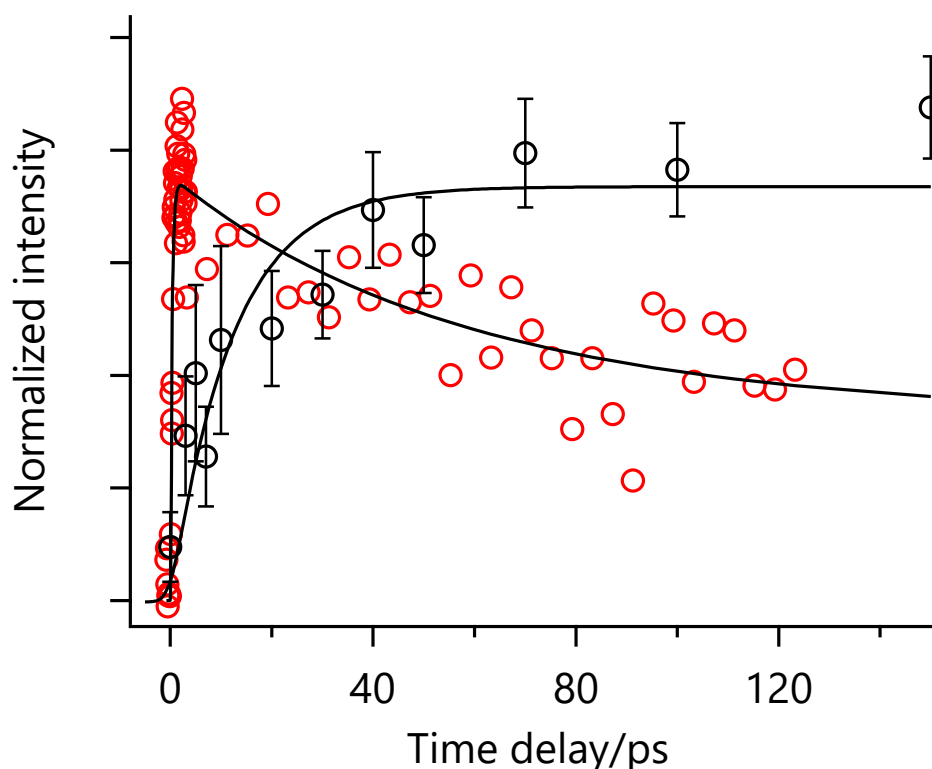


図 4-12 規格化したビフェニルラジカルカチオンのラマン散乱信号（黒丸）とビフェニルから放出された電子の過渡吸収信号（赤丸）。

4-4-2. アセトニトリル溶液中における芳香族化合物の基底状態ラジカルカチオンの前駆体

本研究ではビフェニルの二光子イオン化過程を経て生成した溶媒和電子をフェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で観測した。電子は 0.33 ps 以内に溶媒和電子を形成しており、ラジカルカチオンも 0.33 ps 以内に生成しているはずである。しかしながら、ラジカルカチオンの信号は 10 ± 3 ps の時定数で増加している。ラジカルカチオンは生成しているにも関わらずその信号が観測されなかった。これらの結果は *trans*-スチルベンの場合と同様に、イオン化直後電子の放出に伴ってラジカルカチオンの励起状態が生成したことを示している。本節では、どのような励起状態が生成しているのか検討する。

前駆体として電子励起状態ラジカルカチオン (D_n) を検討する。 D_0 状態ビフェニルの電子吸収スペクトルは Rubio らによって計算されている³⁷。 D_0 状態から 1.08 eV, 1.26 eV, 1.88 eV, 3.21 eV (他 7 つ) に電子励起状態が存在する。 D_0 状態の 1.08 eV と 1.26 eV の吸収帯を実験的に観測した報告はない。これらの吸収は振動子強度が低い

または禁制遷移のため実験的に観測できないと考えられている³⁷。本研究で見積もられた余剰エネルギーは 0.96 eV, 1.37 eV, 1.54 eV だった。光励起によって S_0 状態のビフェニルがイオン化しきい値よりも高いエネルギー準位へ遷移したとき、もし 1.08 eV や 1.26 eV 以上の余剰エネルギーがラジカルカチオンに分配されたならば、電子励起状態のラジカルカチオンが生成している可能性がある。

余剰エネルギーがラジカルカチオン内で電子励起状態だけに分配される場合、図 4-11 のような励起エネルギーの減少により電子の生成量は連続的に減少するのであろうか。余剰エネルギーが D_n 状態と D_0 状態のエネルギー差をわずかでも下回ったとき、イオン化直後に基底状態のラジカルカチオンが生成するようになる。それと同時にラジカルカチオンが受け取っていたエネルギーを電子が受け取ることになる。余剰エネルギーを並進エネルギーとして受け取っている電子の生成量は、電子励起状態のラジカルカチオンが生成しなくなったときに、非連続的に増加すると予想される。ラジカルカチオンが受け取った余剰エネルギーは電子励起状態以外にも分配されていると考えられる。

イオン化直後に余剰エネルギーがラジカルカチオンの電子励起状態だけでなく振動励起状態にも分配されている場合、電子の生成量は励起エネルギーの変化に対してどのように変化するだろう。励起エネルギーの減少によって余剰エネルギーが D_n 状態と D_0 状態のエネルギー差を下回ったとき、余剰エネルギーは電子基底状態の振動励起状態に分配されるようになる。ラジカルカチオンと電子の受け取るエネルギーは連続的に変化するるので、電子の生成量も連続的に変化するようになる。ラジカルカチオンが受け取った余剰エネルギーは振動励起状態にも分配されていると考えられる。

ラジカルカチオンのラマンバンドは高波数シフトと狭帯化を示した。これはラジカルカチオンの振動緩和過程に由来すると考えられる。振動励起状態の溶質分子から溶媒分子へエネルギー移動が起こる。この過程を通して、溶質分子が溶媒と熱平衡化する。このような波数シフトは S_1 状態の *trans*-スチルベン³⁸ やオクタエチルポルフィリン³⁹ など溶液中の分子で観測されており、十数ピコ秒の時定数で進行する。262 nm の二光子励起によって生成したビフェニルラジカルカチオンでも、高波数シフトと狭帯化が報告されている³。ラジカルカチオンで振動緩和過程が観測されたことは、

余剰エネルギーがラジカルカチオンに振動の自由度として分配されたことを示唆している。

ラジカルカチオンの電子励起状態や振動緩和過程に関する研究が行われている。Zhao らはホウ酸ガラス中にマトリックス単離したビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレンのラジカルカチオン励起状態の緩和過程を過渡回折分光法で観測した⁴⁰。励起状態から基底状態への緩和は時定数 200 fs 以内と 4-25 ps の二重指数関数で近似された。とくに、後者の時定数は温度変化や溶質の重水素化に依存性を示した。彼らは、200 fs 以内に進行する D_n 状態から振動励起 D_0 状態への内部転換と 4-25 ps で進行するラジカルカチオンからマトリックスへの振動緩和過程を提案した。Häupl らは時間分解吸収分光法を用いて、*N,N'*-dimethyl-4,4'-bipyridine ラジカルカチオンの励起状態ダイナミクスをアセトニトリル溶液中で観測した。 D_1 状態から D_0 状態への緩和過程 (<700 fs) と D_0 状態の振動緩和過程 (16 ps) を報告した。16 ps で減少する成分の吸収帯は、 D_0 状態の吸収スペクトルを 810 cm^{-1} だけ長波長シフトさせた形をしていた⁴¹。

300 nm 励起によって、ビフェニルのラジカルカチオンは 0.33 ps 以内に電子の放出とともに生成しているはずである。しかし、 D_0 状態ビフェニルの信号は 10 ps の時定数で立ち上がった。前駆体を含むイオン化機構を考える必要がある。300 nm 励起でアセトニトリル溶液中のビフェニルをイオン化させた場合、電子励起状態と振動励起状態の基底状態ラジカルカチオンの両方の生成が示唆された。 D_n 状態の内部転換はサブピコ秒程度で進行するため、それだけでは 10 ps の信号増加を説明できない。そこで、前駆体として電子励起状態と振動励起状態を含む芳香族化合物のイオン化機構を提案する (図 4-13)。光照射によって S_0 状態ビフェニルがイオン化しきい値よりも高い状態へ遷移したとき、 D_n 状態のビフェニルが生成する。 D_n 状態ビフェニルは振動励起 D_0 状態へ内部転換して、振動緩和過程を経て振動基底状態になる。ラジカルカチオンの振動緩和によって乱れた溶媒和構造が安定化するまでに数十ピコ秒かかる。

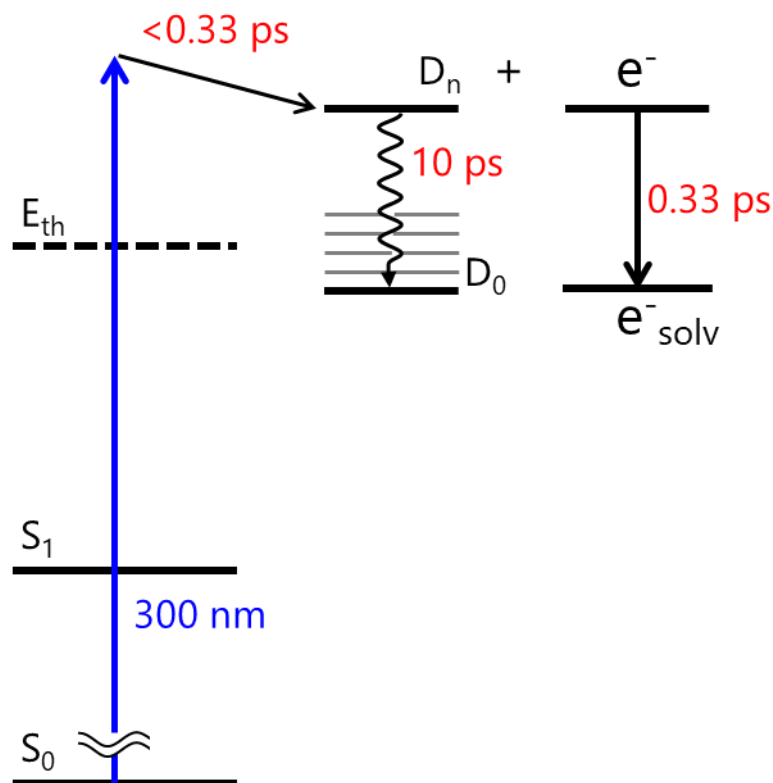


図 4-13 アセトニトリル溶液中における芳香族化合物の光イオン化機構。光照射から 0.33 ps 以内に電子励起状態のラジカルカチオンが生成する。電子基底状態の振動緩和過程を経て電子基底状態になる。

4-5. 結論

アセトニトリル溶液中のビフェニルの光イオン化機構をフェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で調べた。ビフェニルは 300 nm 励起による二光子イオン化をして電子を放出した。電子の吸収帯は 0.33 ± 0.04 ps の時定数で増加した。電子は光照射から 0.33 ps 以内に分子から放出されて溶媒和されている。この時定数は、時間分解ラマン分光法で測定したラジカルカチオン増加時定数 10 ± 3 ps と一致しなかった。電子とラジカルカチオンは同時にしているはずであるが時定数が一致しなかったことより、ビフェニルの光イオン化機構を提案した。光照射後 0.33 ps 以内に励起状態のラジカルカチオンが生成する。基底状態ラジカルカチオンの 10 ps の増加時定数は励起状態から基底状態への緩和過程を反映していると考えられる。

電子生成量の励起エネルギー依存性により、イオン化直後に生成するラジカルカチオンの励起状態を検討した。励起波長を 300 - 345 nm の範囲で電子の過渡吸収スペクトルを測定した。300 nm 励起の場合、余剰エネルギーは 0.96 - 1.37 eV と見積もら

れた。ビフェニルのラジカルカチオンの電子励起状態は 1.08 eV と 1.26 eV に位置していると計算されている³⁷。余剰エネルギーの 9 割以上を受け取っているならば電子励起状態のラジカルカチオンが生成している可能性がある。また、余剰エネルギーは電子励起状態だけでなく振動励起状態にも分配されることが示唆された。本研究では電子励起状態と振動励起状態を経由する芳香族化合物の光イオン化機構を提案する。

4-6. 参考文献

- 1 Y. Sasaki and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9179–9185.
- 2 B. Rušćić, B. Kovač, L. Klasinc and H. Güsten, *Zeitschrift für Naturforsch. A*, 1978, **33**, 1006–1012.
- 3 T. Nakabayashi, S. Kamo, H. Sakuragi and N. Nishi, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8605–8614.
- 4 T. Nakabayashi, S. Kamo, K. Watanabe, H. Sakuragi and N. Nishi, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **355**, 241–248.
- 5 S. Okino, T. Takaya and K. Iwata, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 1059–1061.
- 6 T. Takaya and K. Iwata, *Analyst*, 2016, **141**, 4283–4292.
- 7 T. Takaya, M. Anan and K. Iwata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 3320–3327.
- 8 T. Tokita, T. Takaya and K. Iwata, *J. Raman Spectrosc.*, 2021, 1–7.
- 9 R. K. Khanna, Y. M. Jiang, B. Srinivas, C. B. Smithhart and D. L. Wertz, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1792–1798.
- 10 G. Buntinx and O. Poizat, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2153–2162.
- 11 J. Choi, D. W. Cho, S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 851–856.
- 12 K. Furuya, H. Torii, Y. Furukawa and M. Tasumi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1998, **424**, 225–235.
- 13 L. D. A. Siebbeles, U. Emmerichs, A. Hummel and H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9339–9347.
- 14 A. Singh, H. D. Gesser and A. R. Scott, *Chem. Phys. Lett.*, 1968, **2**, 271–273.
- 15 I. P. Bell, M. A. J. Rodgers and H. D. Burrows, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1977, **73**, 315–326.
- 16 C. Xia, J. Peon and B. Kohler, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 8855–8866.
- 17 S. C. Doan and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 4216–4221.
- 18 R. Lian, R. A. Crowell and I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1510–1520.
- 19 M. Ye and K. Iwata, *Chem. Lett.*, 2019, **48**, 422–425.
- 20 A. Hara, Y. I. Yamamoto and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, 2019, **151**, 114503.
- 21 M. Koga, Y. Miyake, M. Hayasaka, H. Sotome and H. Miyasaka, *J. Chem. Phys.*,

- 2021, **154**, 054304.
- 22 F. Y. Jou and G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 2383–2387.
 - 23 D. M. Bartels, K. Takahashi, J. A. Cline, T. W. Marin and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1299–1307.
 - 24 L. Onsager, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 554–557.
 - 25 W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson and P. F. Barbara, *Chem. Phys.*, 1991, **152**, 57–68.
 - 26 H. Koizumi, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **219**, 137–142.
 - 27 I. Watanabe, J. B. Flanagan and P. Delahay, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 2057–2062.
 - 28 I. Watanabe, K. Ono and S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 352–357.
 - 29 D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky and V. I. Rupasov, *Chem. Phys.*, 1983, **77**, 131–143.
 - 30 M. Kochi, Y. Harada, T. Hirooka and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, **43**, 2690–2702.
 - 31 A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand and G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **17**, 439–443.
 - 32 Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1680–1682.
 - 33 Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 3190–3192.
 - 34 Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4031–4035.
 - 35 J. A. Delaire, M. O. Delcourt and J. Belloni, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1186–1189.
 - 36 T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, T. Kozawa, A. Ogata, S. Tagawa and Y. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.*, 2013, **84**, 30–34.
 - 37 M. Rubio, M. Merchán, E. Ortí and B. O. Roos, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14980–14987.
 - 38 K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 632–637.
 - 39 Y. Mizutani, Y. Uesugi and T. Kitagawa, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 8950–8962.
 - 40 L. Zhao, R. Lian, I. A. Shkrob, R. A. Crowell, S. Pommeret, E. L. Chronister, A. D. Liu and A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 25–31.
 - 41 T. Häupl, R. Lomoth and L. Hammarström, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 435–438.

第5章 フェムト秒時間分解近赤外吸収異方性測定 で評価した芳香族化合物の光イオン化に伴 う電子放出

5-1. 序論

溶媒和電子の構造を調べるために計算と実験の両面から研究が行われている。水和電子は、6つの水分子によって形成されたキャビティに閉じ込められているという構造モデルが提案されている¹⁻³。溶媒和電子の基底状態は球形の電子軌道をもち、720 nm に観測される水和電子の電子吸収帯は、ピーナッツ型をした電子軌道をもつ3つの電子励起状態への遷移に対応するという計算結果もある⁴。実験的にそれらの吸収帯を区別するために、偏光過渡ホールバーニング法を用いることが提案された^{5,6}。測定のエネルギーダイアグラムを図 5-1 (a) に示す。Schwartz と Rossky は 300 mM のヨウ化カリウム水溶液に 395 nm のパルス光 1 を照射して、溶媒和電子を生成させた。パルス光 1 照射から~1.5 ns 後にポンプ光を照射して溶媒和電子を励起させる。遅延時間を設けてポンプ光に対して垂直または平行に偏光したプローブ光を照射して、基底状態のブリーチングを観測した。複数のプローブ光波長でブリーチングを観測したが、ブリーチングの強度に波長依存性は見られなかった。そのため、彼らは水和電子の吸収は均一であると提案した。また、メタノール溶液中の溶媒和電子でも水和電子の吸収は均一であると提案した。また、メタノール溶液中の溶媒和電子でも水

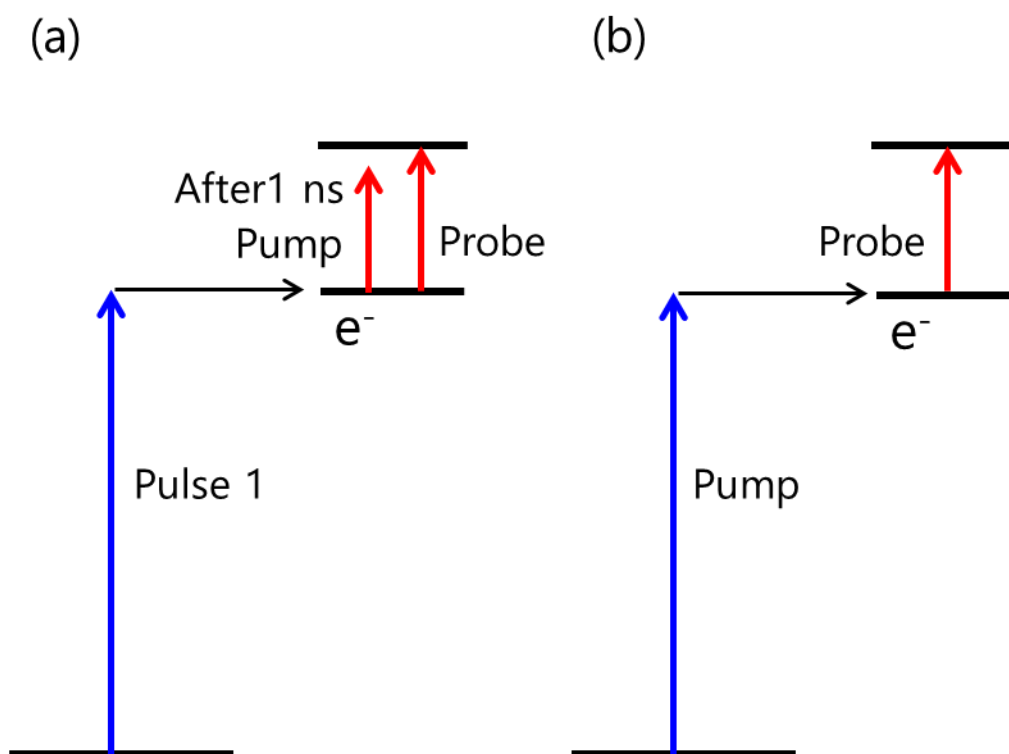


図 5-1 (a) 先行研究で行われた偏光ホールバーニング測定と (b) 本研究で行った吸収異方性測定のエネルギーダイアグラム。

和電子と同様に偏光依存性は観測されなかった⁷。

Doan と Schwartz はアセトニトリル溶液中の溶媒和電子に対して、偏光過渡ホールバーニング測定を行った⁸。50 mM のテトラブチルアンモニウムインドールのアセトニトリル溶液中を 266 nm のパルス光で励起し、溶媒和電子を生成させた。~1 ns 後に 1650 nm のポンプ光で電子を励起させて、近赤外領域の白色光で溶媒和電子のブリーチングを測定した。ブリーチング直後から溶媒和電子の吸収帯は異方性を示し、その異方性は~4 ps で減少した。溶媒和電子の吸収は、1 つの電子による吸収であるにも関わらず、水溶液中やエタノール溶液中とアセトニトリル溶液中で均一性に違いが報告されている。

もし溶媒和電子が完全な球体構造をしているならば、偏光依存性はないはずである。しかし、先行研究では偏光依存性が観測されているため、電子の存在する空間に異方性があると考えられる。では、イオン化によって放出された直後、溶媒和過程が完了していない電子の電子状態はどのようなになっているのだろう。遅延時間 1 ns よりも溶媒和構造が乱れているのであれば、より強い異方性と溶媒和に伴う異方性緩和が観測されるかもしれない。本章ではアセトニトリル溶液中のビフェニルをイオン化させて溶媒和電子の生成過程に吸収異方性測定を行う。

5-2. 実験方法

ビフェニルの吸収異方性スペクトルを時間分解近赤外吸収分光計で測定した。励起光には 300 nm の紫外光を用いた。励起した分子の吸収スペクトルを 900-1550 nm の近赤外光で測定した。吸光度の減衰曲線 $\Delta A(t)$ は各遅延時間 t の吸光度 $\Delta A(\lambda, t)$ を波長方向に足し合わせることで得られる。

$$\Delta A(t) = \sum_{\lambda} \Delta A(\lambda, t) \quad (5-1)$$

過渡種の寿命は多重指数関数と装置応答関数の畳み込み積分を用いた最小二乗法解析によって見積もった。装置応答関数は半値全幅 200 fs のガウス関数である。

吸収異方性を測定するために、ポンプ光とプローブ光の偏光角変えながら過渡吸収

スペクトルを測定した。プローブ光の偏光角を偏光子で、ポンプ光に対して 0° または 90° にした。それぞれの偏光条件で時間分解吸収スペクトル, $\Delta A_{\parallel}(\lambda, t)$ と $\Delta A_{\perp}(\lambda, t)$, を測定した。吸収異方性は

$$r \equiv \frac{\Delta A_{\parallel} - \Delta A_{\perp}}{\Delta A_{\parallel} + 2\Delta A_{\perp}} \quad (5-2)$$

で計算した。

ビフェニル (Special grade), アセトニトリル (HPLC grade) は和光純薬で購入したものをそのまま使用した。全ての測定は試料をフローセルで循環させながら室温で行った。

5-3. 実験結果

ビフェニルの時間分解近赤外吸収スペクトルを図 5-2 (a) に示した。青線は平行条件 ΔA_{\parallel} で赤線は垂直条件 ΔA_{\perp} の結果である。アセトニトリル溶液中のビフェニルを 300 nm の紫外光で励起すると光イオン化に伴い電子が放出される。放出された電子は近赤外領域に吸収帯をもつ⁹⁻¹¹。本研究で観測された吸収帯の位置や寿命はアセトニトリル溶液中の溶媒和電子のそれらとよく一致している。よって、図 5-2 (a) の吸収帯をビフェニルから放出された溶媒和電子に帰属した。

電子の吸収異方性を式 (5-2) より計算した。得られた吸収異方性スペクトルを図 5-2 (b) に示した。いずれの波長でも吸収異方性は観測されなかった。図 5-3 に式 (5-1) で計算した 1040 - 1350 nm の吸光度の時間変化を示した。 ΔA_{\parallel} と ΔA_{\perp} の時間変化はよく重なっている。吸収異方性の時間変化を図 5-4 に示す。白抜きの丸は 5 回分の測定結果で、それらの平均値を黒抜きの丸でプロットした。0.4 - 100 ps における異方性の値は、誤差の範囲内では観測されなかった。

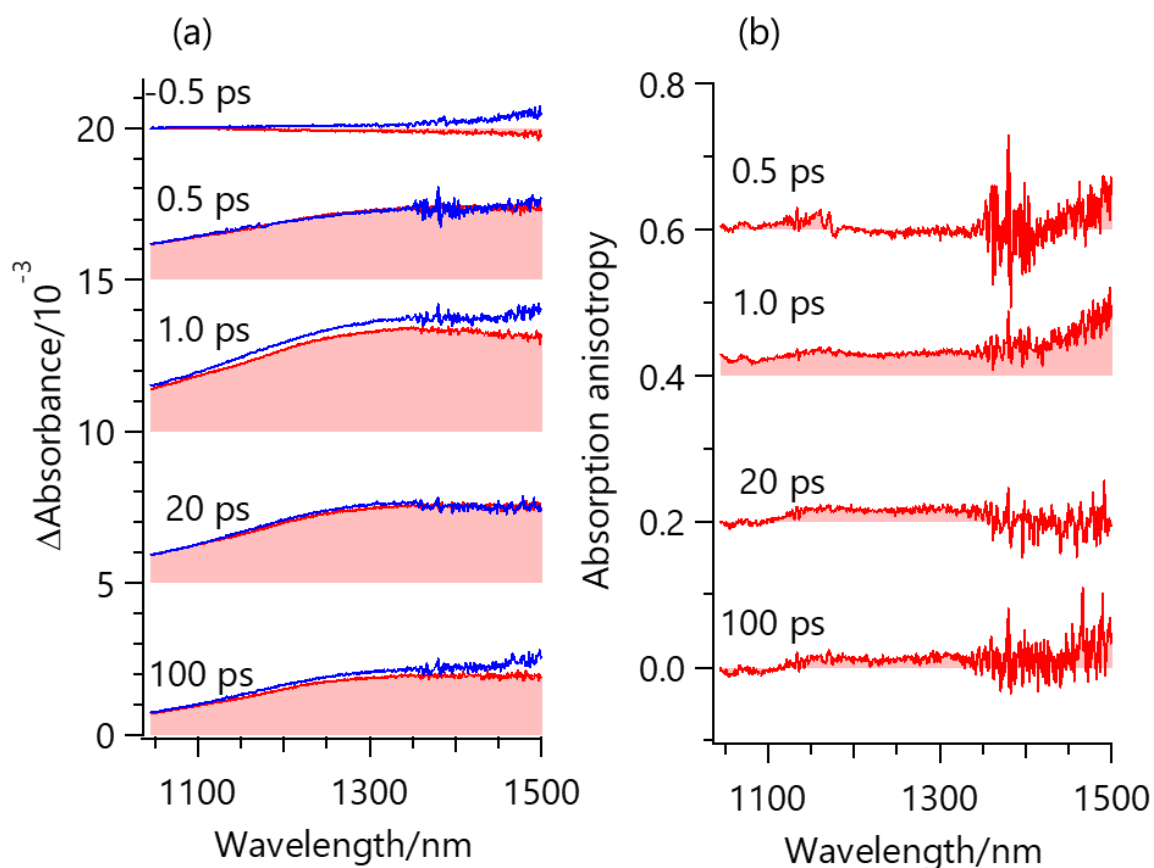


図 5-2 (a) アセトニトリル溶液中のビフェニルの時間分解近赤外吸収スペクトル。赤線と青線はプローブ光とポンプ光の偏光方向を垂直と平行にして測定したスペクトル。(b) 時間分解近赤外吸収異方性スペクトル。

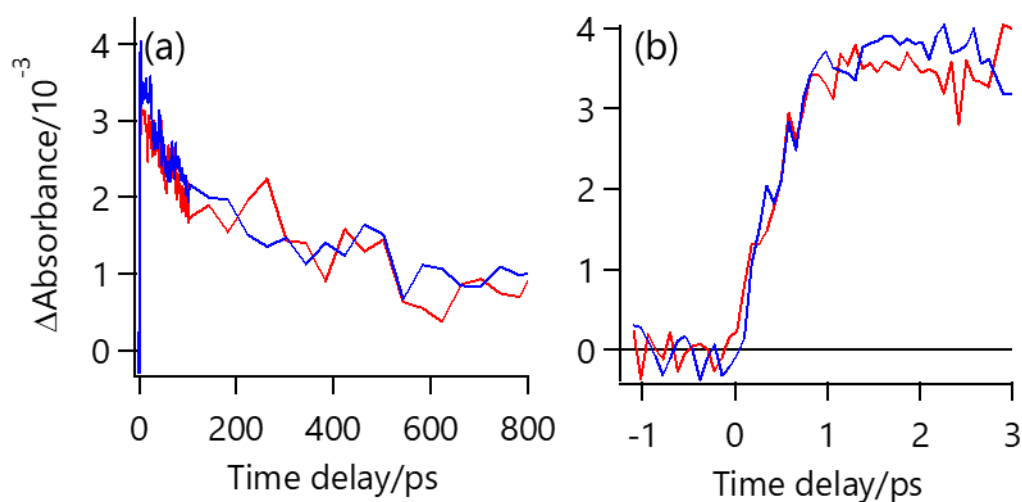


図 5-3 (a) 1040 - 1350 nm の範囲で平均した吸光度の時間変化。(b) (a) の -1 ps から 3 ps を拡大した。赤線と青線はプローブ光とポンプ光の偏光方向を垂直または平行にして測定した結果。

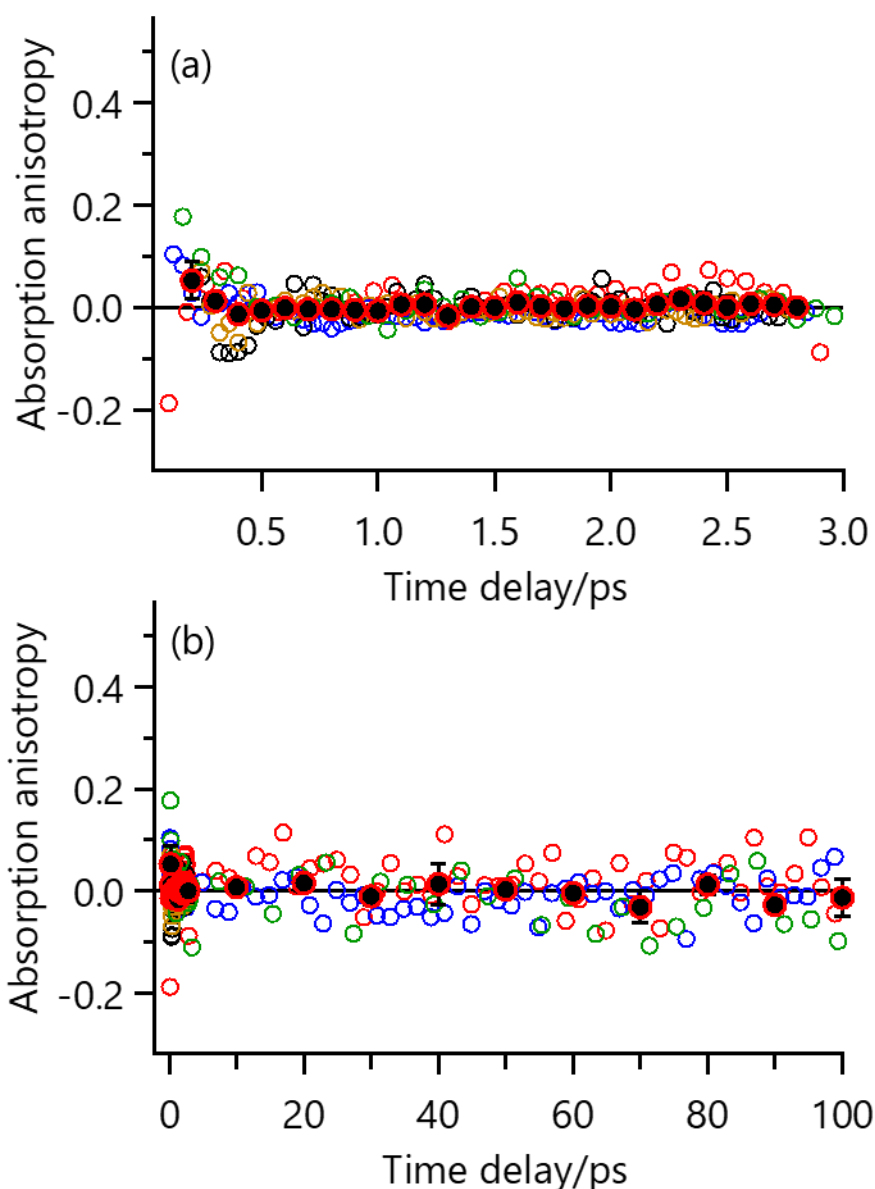


図 5-4 1040 - 1350 nm で平均した吸収異方性の時間変化。黒抜きの丸は 5 回分の測定結果（白抜きの丸）の平均値である。異方性はいずれの時間でも標準誤差の範囲内で 0 であった。

異方性の値は 2 つの吸収の遷移双極子モーメント \mathbf{A} , $\Delta\mathbf{A}$ のなす角 α に対応している¹²。図 5-5 のように x 軸方向から z 方向に偏光したポンプ光 \mathbf{E}_{pu} で基底状態分子を励起して、それと平行または垂直に偏光したプローブ光 \mathbf{E}_{\parallel} と \mathbf{E}_{\perp} で過渡吸収測定することを考える。ポンプ光によって、z 軸から θ 傾いた基底状態の吸収遷移双極子モーメント \mathbf{A} が一光子励起される確率は、偏光の強度に比例するため $\cos^2 \theta$ となる。等方的な溶液中であれば、励起状態分子の分布関数は

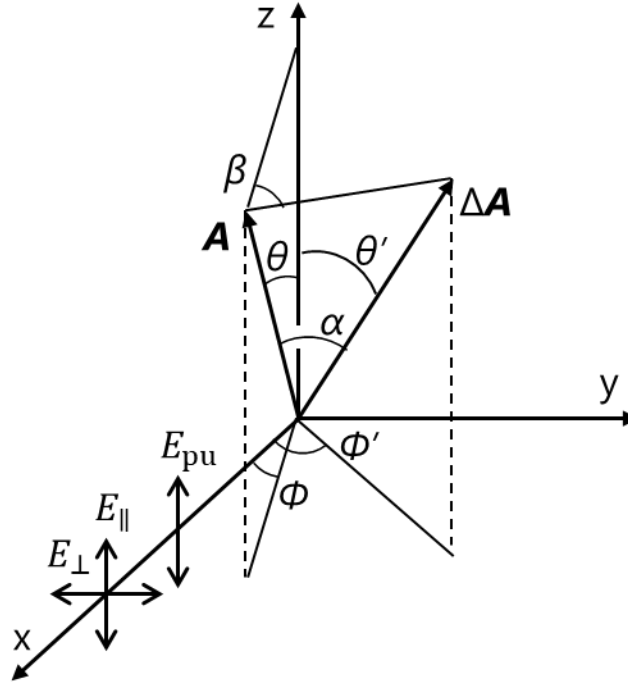


図 5-5 基底状態分子の吸収に対応する遷移双極子モーメント

$$D_1(\theta)d\theta = \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (5-3)$$

と表される．偏光 \mathbf{E}_{\parallel} と \mathbf{E}_{\perp} で過渡吸収が起きる確率は $\cos^2 \theta' D(\theta)$ と $\sin^2 \theta' \sin^2 \phi' D(\theta)$ になるので，あらゆる角度で過渡吸収の遷移確率を計算することで，過渡吸収の強度を求めることができる．

$$\Delta A_{\parallel} = \int \int \int \int \cos^2 \theta' D(\theta) d\theta d\phi' d\alpha d\beta \quad (5-4)$$

$$\Delta A_{\perp} = \int \int \int \int \sin^2 \theta' \sin^2 \phi' D(\theta) d\theta d\phi' d\alpha d\beta \quad (5-5)$$

ただし，遷移双極子モーメント $\Delta \mathbf{A}$ が \mathbf{A} に対して天頂角 α ($0 < \alpha < \pi$)，方位角 β ($0 < \beta < 2\pi$) で配向しているならば，球面三角法より，

$$\cos \theta' = \cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \beta \quad (5-6)$$

と書ける．式 (5-4) と式 (5-5) を式 (5-2) に代入すると異方性と相対角

度の関係式

$$r = \frac{1}{5}(3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1) \quad (5-7)$$

を得られる。ただし、

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{\int \cos^2 \alpha \, d\alpha}{\int d\alpha} \quad (5-8)$$

である。同時二光子吸収によって基底状態分子を励起する場合、生成した励起状態分子の空間分布関数は

$$D_2(\theta)d\theta = \cos^2 \theta D_1(\theta)d\theta = \cos^4 \theta \sin \theta \, d\theta \quad (5-9)$$

となる。異方性の値は、 $D(\theta) = D_2(\theta)$ として、式(5-4)と式(5-5)を式(5-2)に代入したとき、

$$r = \frac{2}{7}(3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1) \quad (5-10)$$

で表される。この場合の異方性も、一光子励起の時と同様に、2つの吸収の遷移双極子モーメント \mathbf{A} 、 $\Delta\mathbf{A}$ のなす角 α で表すことができた。ただし、 $0 < \alpha < \pi$ なので $-0.29 < r < 0.57$ になる。本研究では、ポンプ光で基底状態のビフェニルを二光子励起して、プローブ光で放出される電子の吸収スペクトルを測定している。よって、異方性の値はビフェニルの二光子吸収と電子の吸収の遷移モーメントのなす角で決まる。観測された異方性は0だったので、式(5-10)より $\theta = 54.7^\circ$ になる。つまり、約0.2 psでビフェニルの遷移双極子モーメントに対して電子の遷移モーメントの向きが等方的になっている。

5-4. 考察

イオン化からおよそ 1 ns 後のアセトニトリル溶液中の溶媒和電子は近赤外領域におよそ 4 ps で消失する異方性を示す⁸。溶媒和の構造が等方的でないため、その吸収に対応する遷移モーメントは等方的ではないと考えられている。イオン化直後は溶媒和が完了していないため、1 ns 後よりもその構造が乱れており、より大きな異方性が期待される。しかしながら、本測定で、溶媒和電子に吸収異方性は見られなかった。電子の解離から溶媒和までの過程には、1 ns 時点にはない異方性の緩和過程があると考えられる。いつ電子の異方性が消失したのか検討する。

一つ目の候補として、電子の放出はビフェニルの二光子励起状態で起こる。この高励起状態で異方性の緩和過程が起きたのちに電子が放出したならば、電子放出の時点で異方性はほとんど緩和している。一般的な異方性の緩和過程として、分子の回転運動により遷移双極子モーメントの向きが等方的になる回転緩和がある¹⁴。ビフェニルの回転緩和時間を Stokes-Einstein-Debye の式

$$\tau = \frac{V\eta}{k_B T} \quad (5-4)$$

より $\tau = 20$ ps と見積もられた。ただし、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度で 298 K、 η は 298 K でのアセトニトリルの粘度で 0.34 mPa s、 V はビフェニルの体積で密度から 2.46×10^{-28} m³ と算出した。回転緩和時間は装置応答時間よりも 100 倍遅いため、吸収異方性の回転緩和はありそうもない。

溶媒和過程を検討する。前章で、ビフェニルの光イオン化によって放出された電子の吸収帯が立ち上がりは、親カチオンのクーロン場を逃れ熱平衡化し溶媒和される過程に帰属した。また、アセトニトリル溶液中の溶媒和時間は 0.27-0.56 ps と報告されている¹³。よって、溶媒和の進行とともに電子の記憶が消失するならば、サブピコ秒の時定数を示す吸収異方性の緩和を観測できると期待される。異方性は 0.2 ps ではまだ観測されており、溶媒和過程による異方性の緩和は無視できない。

溶媒分子との熱平衡化過程による異方性の緩和を検討する。放出された電子は溶

媒中を並進運動しながら、溶媒の分子と衝突により溶媒の熱エネルギー程度までエネルギーを失う。アセトニトリル溶液中の電子の電気易動度は $\mu = 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (298 K) と報告されている¹⁵。Einstein の関係式

$$D = \frac{k_B T}{q} \mu \quad (5-5)$$

よりアセトニトリル溶液中の電子の拡散係数は $D = 8.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられる。ただし、 q は電荷素量、である。時間 $t = 0.2 \text{ ps}$ としたとき、平均二乗変位の平方根より電子の移動距離は $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ となる。さらに、アセトニトリルの密度 0.78 g/mL と分子量 41.05 g/mol より分子間距離は $4.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ と見積もられた。アセトニトリル溶液中の電子は光照射から 0.2 ps の間に 1 回しか衝突できない。もし熱平衡化過程で異方性が消失しているのであれば、1 回の衝突で溶媒和電子の遷移モーメントの向きがランダム配向したことになる。

5-5. 結論

光イオン過程での運動量の扱いを調べるためにアセトニトリル溶液中の溶媒和電子の吸収異方性スペクトルを測定した。アセトニトリル溶液中の溶媒和電子は 1 ns の時点で異方性を示すことが報告されている。本研究で電子の放出過程における吸収異方性を測定すると、 0.2 ps までは異方性が観測された。溶媒和されるよりも前の電子の状態は生成 1 ns 後よりも異方的であると考えられる。しかし、この結果は溶媒和が完了するよりも前に異方性が消失していることを示している。電子の吸収モーメントがランダムに配向する原因として熱平衡化と溶媒和過程を提案する。放出された電子は溶媒分子中を拡散する。溶媒分子と衝突したときに電子から溶媒分子へエネルギー移動が起こり、異方性が緩和する。溶媒和過程が進行している 0.2 ps でも異方性がまだ残っているため、異方性の緩和を熱平衡化だけで説明することはできない。

5-6. 参考文献

- 1 L. Kevan, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 138–145.

- 2 A. E. Reed and T. Clark, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1988, **85**, 365–372.
- 3 B. J. Schwartz and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 6917–6926.
- 4 S. Bratos and J. C. Leicknam, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **261**, 117–122.
- 5 B. J. Schwartz and P. J. Rossky, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**, 3282–3285.
- 6 J. Yu and M. Berg, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 1758–1764.
- 7 M. C. Cavanagh, I. B. Martini and B. J. Schwartz, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **396**, 359–366.
- 8 S. C. Doan and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1471–1476.
- 9 I. P. Bell, M. A. J. Rodgers and H. D. Burrows, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1977, **73**, 315–326.
- 10 C. Xia, J. Peon and B. Kohler, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 8855–8866.
- 11 S. C. Doan and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 4216–4221.
- 12 J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, E. Danielsen and M. J. Wirth, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3000–3006.
- 13 W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson and P. F. Barbara, *Chem. Phys.*, 1991, **152**, 57–68.
- 14 G. R. Fleming, J. M. Morris and G. W. Robinson, *Chem. Phys.*, 1976, **17**, 91–100.
- 15 I. A. Shkrob and M. C. Sauer, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 9120–9131.

第6章 結論

本研究では、高速時間分解分光法を用いて芳香族化合物 (*trans*-スチルベン、ビフェニル) の光イオン化に伴い、溶液中で電子がどのように放出されるのか、生成速度とエネルギーと構造の観点から評価した。

アセトニトリル溶液中進行する *trans*-スチルベンの光イオン化機構をフェムト秒時間分近赤外吸収分光法で調べた。紫外光照射により *trans*-スチルベンを二光子光イオン化させて、時間分解近赤外吸収スペクトルを観測した。ヘプタン溶液中でも *trans*-スチルベンの時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した。それらのスペクトルの比較から、アセトニトリル溶液中では、*trans*-スチルベンの励起状態と溶媒和電子の吸収帯が重なっていた。ポンプ光の強度依存性と多重指数関数を用いたグローバル解析によって、吸収帯の帰属と分離に成功した。Decay-associated-spectra より、溶媒和電子の吸収帯は 0.28 ± 0.01 ps の時定数で増加していることがわかった。一方で、先行研究により *trans*-スチルベンのラジカルカチオン電子基底 (D_0) 状態は観測されている。その信号はおよそ 20 ps の時定数で増加する。ラジカルカチオンは電子と同時に生成するはずであるが、その増加時定数は電子よりも二桁遅いことが明らかとなった。 D_0 状態 *trans*-スチルベンと電子の生成過程の比較から、光照射から励起状態 *trans*-スチルベンを経由する D_0 状態 *trans*-スチルベンの生成過程提案した。

生成速度とエネルギーを調べるために、フェムト秒時間分近赤外吸収分光法とピコ秒時間分解ラマン分光法を用いた。300 nm の紫外光でアセトニトリル溶液中のビフェニルをイオン化させた。ピコ秒時間分解ラマン分光法で D_0 状態ビフェニルのバンドの時間変化を観測すると、 10 ± 3 ps で強度が増加していた。対して、フェムト秒時間分近赤外吸収分光法で電子を観測すると、 0.33 ± 0.04 ps 以内に生成していることが明らかになった。 D_0 状態ビフェニルは *trans*-スチルベンと同様に、その増加の時定数は電子よりも二桁も遅かった。アセトニトリル溶液中の D_0 状態ビフェニルでも励起状態のラジカルカチオンが生成していることが強く示唆された。

どのような励起状態が生成しているか調べるために、ポンプ光の波長を変えながら電子の過渡吸収スペクトルを測定した。光イオン化ではしきい値と励起エネルギーの差に相当する余剰エネルギーがラジカルカチオンと電子に分配される。イオン

化直後のラジカルカチオンは余剰エネルギーの一部を受け取った状態になっていると考えられる。励起エネルギーを減少させていくと 7.31 ± 0.06 eV で電子が生成しなくなったと推定した。このエネルギーをしきい値として、300 nm の二光子エネルギー8.27 eV との差から、余剰エネルギーをおよそ 1.0 eV と見積もった。先行研究との比較から、余剰エネルギー1.0 eV がラジカルカチオンに分配されている場合、イオン化直後に電子励起状態のラジカルカチオンが生成している可能性が示唆された。これらの結果から、新たな芳香族化合物の光イオン化機構「イオン化直後に生成した電子励起状態のラジカルカチオンが D_0 状態へ内部転換する。このときラジカルカチオンの周りの溶媒分子が熱励起されて、溶媒和構造が乱れる。溶媒和圏の分子から溶媒バルクへのエネルギー移動により溶媒和構造が安定化されるまで D_0 状態ラジカルカチオンは観測されない」を提案した。

溶媒和電子のフェムト秒時間分解近赤外吸収異方性スペクトルの観測から、イオン化における運動量運動量の扱いについて議論した。光イオン化で放出された電子は親カチオンを中心として外向きの運動量をもって並進運動する。ビフェニルから放出された電子の溶媒和と再結合過程における吸収異方性の時間変化をフェムト秒時間分解吸収分光法により調べた。アセトニトリル溶液中の溶媒和電子は生成後 1 ns でも異方的な電子状態構造を示す。しかし、光照射直後 0.2 ps で吸収異方性が 0 に緩和した。これは 0.2 ps 以内に、電子の遷移モーメントがビフェニルの二光子吸収に対応する遷移モーメントに対してランダムに配向していることを示している。溶媒和過程よりも前に異方性が消失していることから、その原因として、電子が溶媒分子と衝突してエネルギーを失う熱平衡化過程を提案した。

溶液中の光イオン化は電子とカチオン、溶媒分子間で相互作用のある興味深い反応である。本研究は、芳香族化合物のイオン化によって電子がどのように生成するかフェムト秒時間分解近赤外吸収分光法で評価した。ラジカルカチオンの研究と比較することで、溶媒和電子とラジカルカチオンの生成速度、余剰エネルギーと運動量の分配を含む極性溶媒中における芳香族化合物の光イオン化機構を提案した。

謝辞

本論文は学習院大学理学部化学科で行った研究成果をまとめたものです。研究の遂行にあたり多くの方々にご協力を頂きました。ここに深謝の意を表します。

指導教官の岩田耕一教授には、本研究や共同研究を行う機会とそれを遂行できる環境を作って頂いたことを深く感謝を申し上げます。いつも研究の進捗だけでなく、私の将来まで考えて指導して頂きました。先生のもとで研究できたことを誇りに思います。本当にありがとうございました。

副査として学習院大学理学部化学科の河野淳也教授と斎藤結花教授から多くの助言を頂いたおかげで本論文を書き上げることができました。また、学習院大学物理科学研究室として交流の機会を設けて頂いたことで、多くの研究に触れて自身の研究活動をより豊かにできました。ここに感謝申し上げます。

富山県立大学工学部電気電子工学科の高屋智久准教授には 3 年生の学生実験から多くのことを教えて頂きました。非の打ち所のない論理的展開をする先生は私の目標であり、先生の本質を突いたご指摘がなければ本研究は成り立ちませんでした。深く感謝申し上げます。

岩田研究室の高門輝助教には、就任一年目から私の無知ゆえに多くの迷惑をかけたにも関わらず、熱心に指導して頂きました。先生から頂いた意見や発表スライドへのアドバイスのおかげで成果を上げることができました。感謝の意を表します。

学習院大学理学部化学科の浅見祐也助教、近藤崇博助教には何度も議論して頂きました。先生方と議論するたびに新しい発見があり本研究に区切りをつけることができた。ここに感謝申し上げます。

岩田研究室の先輩、同期、後輩の方々のおかげで、セミナーに限らず気さくに議論できる環境で研究生活を送ることができました。この充実した日々で身に着けた常に考える習慣は今後の人生においても役に立つと確信しています。本当にありがとうございました。

最後に、本研究を成し遂げることができたのは、温かく見守ってくれた両親のおかげです。家の手伝いもせずに好き勝手している私を何も言わず支援して頂きました。ここに深謝の意を表します。

研究業績

原著論文

1. Dynamics of electron ejection on photoionization of *trans*-stilbene and biphenyl in acetonitrile as observed with femtosecond time-resolved near-IR absorption spectroscopy
Mizuho. Kajita, Tomohisa. Takaya, Koichi. Iwata
Phys. Chem. Chem. Phys. accepted.
2. Supramolecular fluorescence sensor for liquefied petroleum gas
Yi-Yang Zhan, Jingyuan Liao, Mizuho Kajita, Tatsuo Kojima, Satoshi Takahashi, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Shuichi Hiraoka
Commun. Chem. 2019, **107**, 2.

国際会議での発表

1. Two-photon ionization mechanism of biphenyl in polar solvent observed with femtosecond time-resolved near-IR absorption spectroscopy
Mizuho Kajita, Tomohisa Takaya, Iwata Koichi
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021
Poster presentation, Online, December, 20, 2021
2. Ionization of aromatic compounds in solution observed with near-IR absorption spectroscopy
Mizuho Kajita, Tomohisa Takaya, Iwata Koichi
Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry
Poster presentation, Mumbai, India, January, 8, 2020
3. Ionization Process of Aromatic Compounds in Polar Solvent Observed with Time-resolved Near-IR Absorption Spectroscopy
Mizuho Kajita, Tomohisa Takaya, Iwata Koichi
Gakushuin - NCTU Student Symposium
Oral presentation, Hsinchu, Taiwan, November, 1 2019
4. Electron ejection from photoionized *trans*-stilbene observed with femtosecond time-resolved near-IR absorption spectroscopy
Mizuho Kajita
Mejiro Student Symposium on Weak Molecular Interaction
Oral presentation, Mejiro, Japan, May, 21, 2019

5. Novel photochemistry of stilbene encapsulated in self-assembled nanocube
Mizuho Kajita, Jingyuan Liao, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Shuichi Hiraoka
The 6th International Symposium on Dynamical Ordering of Biomolecular Systems
Poster presentation, Hamamatsu, Japan, January, 20, 2018
6. Electron Ejection from Photoionizing *Trans*-Stilbene Observed with Femtosecond Time-Resolved Near-IR Absorption Spectroscopy
Mizuho Kajita, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata
The 27th IUPAC International Symposium in Photochemistry
Poster presentation, Dublin, Ireland, July, 12, 2018
7. Photoionization of *trans*-stilbene in acetonitrile observed with femtosecond time-resolved near-IR spectroscopy
Mizuho Kajita, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata
International Conference on Spectroscopy of Biomolecules and Advanced Materials
Invited presentation, Kerala, India, October, 6, 2017

国内会議での発表

1. 時間分解近赤外分光法で観測した溶液中での芳香族化合物の光イオン化による電子放出
梶田瑞穂、高屋智久、岩田耕一
第 15 回分子科学討論会
口頭発表、オンライン、2021 年 9 月 20 日
2. 時間分解近赤外吸収分光法で観測した光イオン化過程
梶田瑞穂
第 15 回若手研究者による先端的レーザー分光シンポジウム
招待講演、つくば、2021 年 7 月 3 日
3. 時間分解吸収分光法で観測した溶液中のビフェニル二光子イオン化過程
梶田瑞穂、高屋智久、岩田耕一
日本分光学会年次講演会
口頭発表、オンライン、2020 年 10 月 27 日

4. 時間分解近赤外吸収分光法で観測したビフェニルラジカルカチオンの生成過程
梶田瑞穂、高屋智久、岩田耕一
分子科学会オンライン討論会
口頭発表、オンライン、2020 年 9 月 17 日
5. フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した溶液中の光イオン化初期過程
梶田瑞穂、高屋智久、岩田耕一
第 13 回分子科学討論会
口頭発表、名古屋、2019 年 9 月 17 日
6. 時間分解けい光分光法で観測したナノキューブの電子状態への分子包接の影響
梶田瑞穂、Liao Jingyuan、高屋智久、平岡秀一、岩田耕一
日本分光学会年次講演会
ポスター発表、京都、2019 年 5 月 14 日
7. 時間分解分光法で観測したナノキューブけい光減衰への包接の影響
梶田瑞穂、Liao Jingyan、高屋智久、平岡秀一、岩田耕一
日本化学会第 99 回春季年次講演会
口頭発表、神戸、2019 年 3 月 18 日
8. ナノキューブ水溶液中の *cis*-スチルベンの長寿命けい光
梶田瑞穂、Liao Jingyan、高屋智久、平岡秀一、岩田耕一
第 12 回分子科学討論会
口頭発表、福岡、2018 年 9 月 12 日
9. 時間分解けい光で観測したナノキューブ水溶液中での光応答
梶田瑞穂、Liao Jingyan、高屋智久、平岡秀一、岩田耕一
日本分光学会年次講演会
ポスター発表、日吉、2018 年 5 月 23 日
10. 自己組織化されたナノキューブに包接された *cis*-スチルベンの光反応
梶田瑞穂、Liao Jingyan、高屋智久、岩田耕一、平岡秀一
日本化学会第 98 回春季年次講演会
口頭発表、船橋、2018 年 3 月 22 日

11. 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

梶田瑞穂

四研究室合同セミナー

口頭発表、目白、2018 年 3 月 15 日

12. フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測したアセトニトリル溶媒中での *trans*-スチルベンの光イオン化過程

梶田瑞穂、高屋智久、岩田耕一

第 11 回分子科学討論会

ポスター発表、仙台、2017 年 9 月 16 日

13. 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

梶田瑞穂、高屋智久、岩田耕一

日本分光学会年次講演会

ポスター発表、西早稲田、2017 年 5 月 24 日

14. フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測したアセトニトリル中の *trans*-スチルベンの光イオン化

梶田瑞穂、高屋智久、岩田耕一

日本化学会第 97 回春季年次講演会

口頭発表、日吉、2017 年 3 月 16 日

受賞歴

1. 2020 年日本分光学会年次講演会 若手講演賞
2. 2018 年日本分光学会年次講演会 若手ポスター賞