

液相中高位電子励起状態を介した超高速電子放出ダイナミクスの直接観測

(阪大院基礎工) ○古賀 雅史・五月女 光・宮坂 博

Direct observation of ultrafast electron ejection from higher excited state in solution phase
(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

○Masafumi Koga, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka

In solution phase, photoionization takes place with a photon energy lower than that in the gas phase. In the ionization dynamics with low excitation energy, dielectric interactions with surrounding media and solvation was expected to play an important role in charge separation processes. In order to elucidate the specific interaction involved in the ionization dynamics, we applied transient absorption spectroscopy under multiphoton excitation for *N,N*-dimethylaniline (DMA) in polar solutions. The gradual appearances of the signals due to the radical cation of DMA and solvated electron were observed in sub-picosecond to picosecond timescales, which strongly indicates that the electron ejection took place via specific intermediate state.

Keywords : *Molecular Dynamics; Femtosecond transient absorption spectroscopy; Electron transfer; Higher excited state; Solvation*

液相中において、光イオン化反応は気相に比べ低い励起エネルギーでも進行可能になる。これは溶媒和といった溶質-溶媒間の超高速な分極相互作用の寄与によるためと考えられてきた。一方で、光励起直後に生成する高位電子励起状態(S_n 状態)の寿命は一般に溶媒分子の配向緩和速度に比べ高速であるため、溶媒和過程のみを単純にイオン化の駆動力とみなすことはできない。イオン化にかかわるこの特異的な相互作用のメカニズムを明らかにするため、極性溶媒中 *N,N*-dimethylaniline (DMA)を対象に、逐次二光子励起を用いたフェムト秒過渡吸収スペクトル測定(2PE-TA)を行った(Figure 1a)。エタノール溶媒中において、DMA⁺に由来する信号が約 10 ps の時定数をもって増大する様子が観測された。さらに溶媒和電子に由来する信号は、同様の時間スケールで、スペクトルのシフトを伴いながら増大した。この結果から、光イオン化過程が特異的な中間体を経由して進行し、中間体の溶媒和過程が電子放出の駆動力であることが強く示唆された(Figure 1b)。

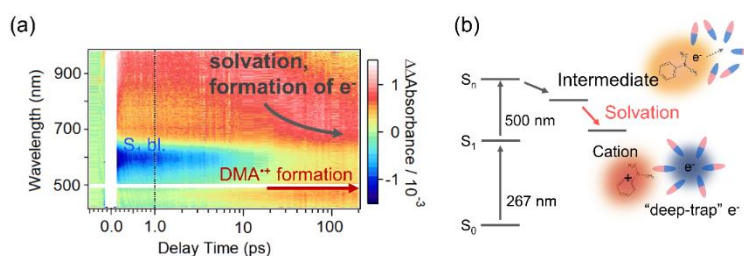


Figure 1. (a) Contour plot of 2PE-TA spectra of DMA in ethanol under stepwise excitation by pump1 (267 nm) and pump2 (500 nm). Pump1 was irradiated 50 ps before the irradiation of pump2.

(b) Photoionization scheme under stepwise two-photon excitation.