



#### 4.14 ラジカルイオンの蛍光寿命測定

##### Fluorescence Lifetime Measurement of Radical Ions

一ノ瀬暢之<sup>\*</sup>、衣笠潤一郎<sup>\*</sup>、羽切正英<sup>\*</sup>、中山敏弘<sup>\*</sup>、村上 洋、岸本 牧、大道博行

<sup>\*</sup>京都工芸繊維大学 工芸学部 物質工学科

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

日本原子力研究所 関西研究所 光量子科学研究センター

〒619-0215 京都府相楽郡木津町梅美台 8-1

Nobuyuki ICHINOSE,<sup>#</sup> Jun-ichiro KINUGASA,<sup>#</sup> Masahide HAGIRI,<sup>#</sup> Toshihiro  
NAKAYAMA,<sup>#</sup> Hiroshi MURAKAMI, Maki KISHIMOTO, Hiroyuki DAIDO

Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and Design,

Kyoto Institute of Technology

Matsugasaki Goshokaido-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585 Japan

Advanced Photon Research Center, Kansai Research Establishment,

Japan Atomic Energy Research Institute

8-1 Umemidai Kizu-cho, Souraku-gun, Kyoto 619-0215 Japan

One-photon excitation of a charge transfer complex of hexamethoxybenzene (HMB) and nitrosonium tetrafluoroborate ( $\text{NO}^+\text{BF}_4^-$ ) in acetonitrile afforded fluorescence emission from excited radical cation of HMB ( $\text{HMB}^{\bullet+}$ ). Lifetime of the excited radical ion species was measured to be 7 ps by the pump-probe transient absorption technique. The lifetime was much shorter than that of free radical ion (63 ps), indicating the presence of an interaction between  $\text{HMB}^{\bullet+}$  and  $\text{NO}^+$  in the excited complex.

**Keywords : Femtosecond transient absorption, Charge transfer complex , Excited radical cation, Fluorescence spectroscopy**

#### 1. はじめに

高出力フェムト秒レーザー光源から発生する X 線パルスや高光子場によって分子は容易にイオン化するため、分子のラジカルイオン、特にラジカルカチオンの挙動はそれら光源の化学的応用において重要であると考えられる。励起ラジカルカチオンはこのイオン化過程や質量分析における有機分子イオンのフラグメンテーションにも関与していると考えられているが、その挙動はほとんど知られていない。気相における励起ラジカルカチオンの励起状態についてはわずかにアセチレン化合物やフッ素置換ベンゼン類について蛍光分光により調べられている[1]。凝縮相における有機分子の励起ラジカルカチオンの寿命は 1 ps 以下と見積もられているが、ほとんど実測されていない。我々はこれまでに 1,3,5-トリメトキシベンゼン (TMB) やヘキサメトキシベンゼン (HMB) のラジカルカチオンのような安定な対称性の高いラジカルカチオンを光化学反応や放射線化学反応により過渡的に発生させ、パルスレーザーによる励起を行いそれらの蛍光を観測することに成功している[2-4]。また、それらの蛍光を用いることにより凝縮相における化学反応やイオン対の挙動をモニターできることを報告している[5,6]。蛍光寿命を測定することにより分

子内および分子間の無輻射失活過程の速度に関する情報を得ることができるが、励起ラジカルイオンの蛍光寿命測定においては同時に生成する対イオンとの相互作用が重要であり、対イオンによる消光過程に関する情報が得られるものと期待される。電荷移動錯体 (CT 錯体) の励起によって生成する基底状態にあるラジカルカチオン・アニオンのイオン対は溶媒和されていない状態である、いわゆる接触イオン対であり、その寿命は逆電子移動速度により支配されることが知られている[7]。我々は、そのような接触イオン対状態にあるラジカルカチオンをさらに励起状態として、その寿命から対イオンとの相互作用を検討することを目論んだ。今回、溶液中の HMB および類似化合物が電子受容性化合物との間で形成する電荷移動錯体 (CT 錯体) の励起により励起ラジカルカチオンが生成することを見出し、その吸収スペクトルと寿命の測定に成功したので報告する。

## 2. 実験

蛍光スペクトルはナノ秒パルス Nd:YAG レーザーを光源とし、イメージインテンシファイア付きゲーテッドマルチチャンネルフォトダイオードアレイを検出器とする分光システムにより測定された。過渡吸収は、Ti:サファイア再生増幅システムを光源とするフェムト秒過渡吸収測定システムを用いて測定された。それぞれの装置の詳細は既報を参照されたい[8,9]。

## 2. 結果および考察

アセトニトリル中において HMB と NOBF<sub>4</sub> との間で形成される CT 錯体の吸収スペクトルは、図 1 のように 400 nm 付近に中心をもつ電荷移動吸収帯を示す。この錯体は室温においては徐々に分解するが、LiBF<sub>4</sub> 共存下では室温において数日安定である。この吸収帯のスペクトルは、アセトニトリル中のフリーな HMB ラジカルカチオン (HMB<sup>•+</sup>) の吸収スペクトルとは明らかに異なっており、また、フリーなラジカルカチオンが HMB と NOBF<sub>4</sub> との反応により生成していないことが判る。

この吸収帯を 532 nm レーザー光により励起すると、アセトニトリル中のフリーな HMB の励起ラジカルカチオン (HMB<sup>•++</sup>) からの蛍光とほぼ同じ蛍光スペクトルが観測された (図 2)。蛍光強度の励起レーザー光強度依存性を調べると、蛍光強度とレーザー光強度の両対数プロットはほぼ直線となり、その傾きはおよそ  $0.85 \pm 0.10$  であった (図 3)。このことは、CT 錯体の 1 光子励起により HMB

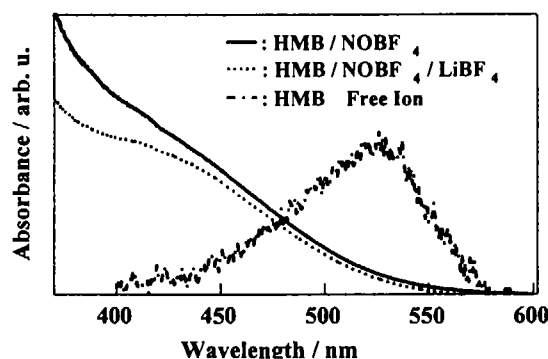


図 1. アセトニトリル中の HMB—NOBF<sub>4</sub> CT 錯体の吸収スペクトル。

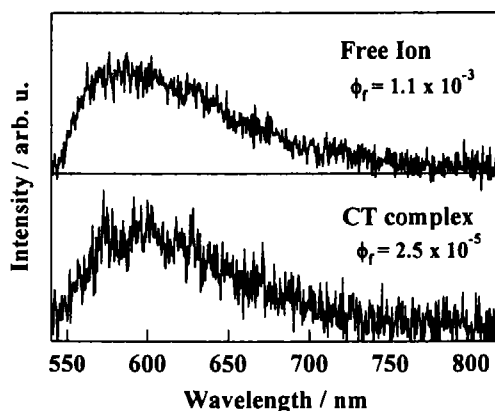


図 2. アセトニトリル中の HMB—NOBF<sub>4</sub> CT 錯体の蛍光スペクトルおよび HMB<sup>•+</sup>の蛍光スペクトル。

・+\*が生成することを意味しており、通常のCT錯体の励起において基底状態のラジカルイオンが生成することと大きく異なる。CT錯体を励起した場合の蛍光量子収率は、 $2.5 \times 10^{-5}$ と見積もられ、アセトニトリル中のフリーイオンの蛍光量子収率 $1.1 \times 10^{-3}$ に比べて約40分の1の値を示した。このことは、CT錯体の励起により生成する励起状態接触ラジカルイオン対([HMB・+\*/NO・])におけるHMB・+\*とNO・との相互作用による消光過程があるためにフリーイオンの場合に比べて蛍光量子収率が低くなっているものと考えられる。

この錯体のフェムト秒過渡吸収スペクトルを測定すると、600 nm付近に極大を示すHMB・+\*と帰属される吸収が観測された(図4)。この吸収は基底状態のHMB・+の吸収スペクトルを与えることなくおよそ7 psの時定数で減衰した。この時定数はアセトニトリル中のHMB・+の吸収スペクトルと蛍光量子収率から理論的に求められる蛍光寿命63 psと比べて短い。観測された過渡吸収の減衰は新たな吸収スペクトルを与えず、HMB・+の吸収スペクトルを示さなかった。このことから、[HMB・+\*/NO・]におけるHMB・+\*とNO・を用によるHMB・+\*の消光は、基底状態への失活ではなく、励起により生じるNO・ラジカルによる電子移動消光のためと考えられる(スキーム1)。

本研究で得られた結果は、励起ラジカルカチオンの吸収スペクトルと寿命の数少ないデータであると共に、CT錯体の光励起によって基底状態のラジカルカチオンを与えるMulliken理論[10]とはまったく異なっており理論的にも非常に興味深い。現在、種々の電子

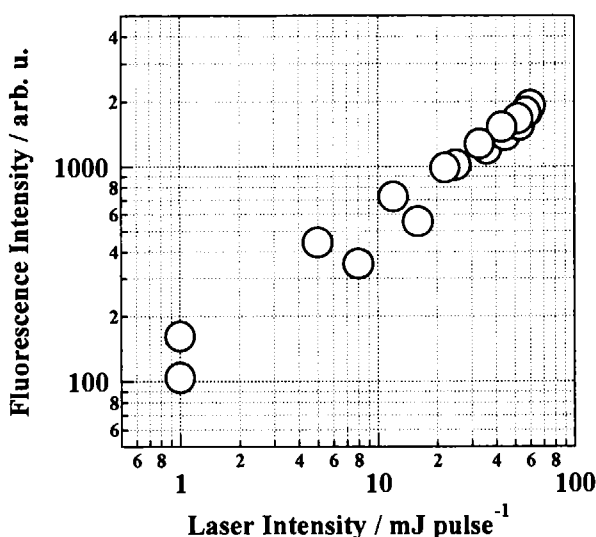


図3. アセトニトリル中のHMB-NOBF<sub>4</sub>CT錯体の蛍光強度の励起レーザー光強度依存性。

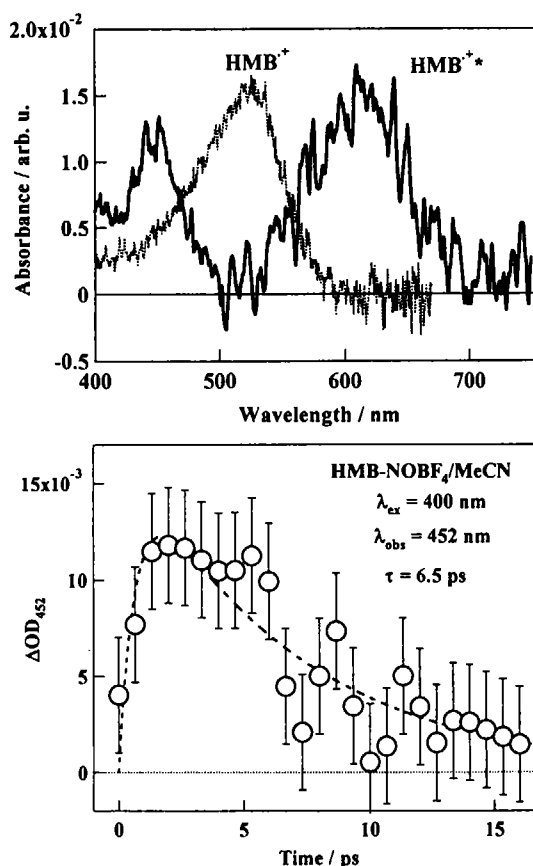
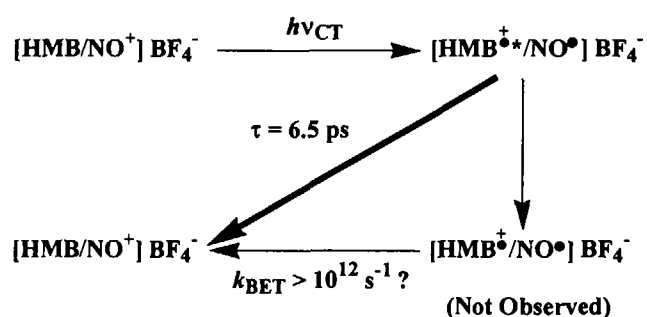


図4. アセトニトリル中のHMB-NOBF<sub>4</sub>CT錯体のフェムト秒過渡吸収スペクトル(励起後2.5 ps)およびHMB・+の吸収スペクトル過渡吸収の減衰曲線。

受容性分子とのCT錯体の光励起における励起状態ラジカルイオンの生成の可能性についてさらに検討を行っており、蛍光寿命の直接測定を計画している。



スキーム 1.

## 参考文献

- [1] T. A. Miller, Ann. Rev. Phys. Chem. 33 (1982) 257-282.
- [2] N. Ichinose, T. Tanaka, S. Kawanishi, T. Suzuki, K. Endo, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 7923.
- [3] N. Ichinose, T. Majima, The Spectrum 13(4) (2000) 14.
- [4] 一ノ瀬暢之、真嶋哲朗、放射線化学 (72) (2001) 31.
- [5] N. Ichinose, T. Tanaka, S. Kawanishi, T. Majima, Chem. Phys. Lett. 326 (2000) 293.
- [6] N. Ichinose, T. Majima, Chem. Phys. Lett. 322 (2000) 15.
- [7] T. Asahi, N. Mataga, J. Phys. Chem. 95 (1991) 1956.
- [8] N. Ichinose, J. Kinugasa, T. Hoshiba, K. Endo, T. Nakayama, Chem. Phys. Lett. 363 (2000) 270.
- [9] T. Nakayama, Y. Amijima, K. Ibuki, K. Hamanoue, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 4364.
- [10] R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 811.