

【序】芳香族分子の励起状態に関する研究はこれまでに数多く報告されている。本研究で用いたアニソールに関して、光励起によってフェノキシラジカルが生成する事がよく知られており、ラジカルソースとしてこれまで用いられてきた。これは PhO-CH_3 結合エネルギーが低い (280 kJ/mol) 事に起因すると考えられる。また、気相中における 193 nm 照射によって、フェノキシラジカルが前期解離によって生成する事が既に報告されている[1]。

しかし近年、我々は溶液中での 248 nm 光分解反応によってフェノキシラジカルとは異なる過渡種が高収率で生成している事を報告した[2]。この過渡種は 400 nm ~ 450 nm にブロードな吸収帯を持っている。さらに、水素引き抜き反応及び ESR を用いた実験によって、この過渡種がフェノキシメチルラジカルである事を明らかにした[3]。

本研究ではアニソールの光反応過程のより詳しい情報を得るために縮退四光波混合 (degenerate four-wave mixing, DFWM) 分光法を用いて実験を行い、新たな知見を得たので報告する。

【実験】YAG レーザーの第四高調波 (266 nm) をアニソールの光分解光、YAG レーザー励起の色素レーザー光 (440 nm 付近) を過渡種の励起光に用いた。266 nm 光を入射後、励起光 (440 nm) を 3 本に分け、位相整合条件を満たす角度で試料 (アニソールのアセトニトリル溶液) に入射した。色素レーザーの波長を掃引しながら DFWM 信号を光電子増倍管で検出することにより、過渡種に起因する DFWM スペクトルを得た。2 台の YAG レーザーの遅延時間を変え、DFWM 信号強度の時間変化を測定した。反応生成物の影響を取り除くために、フローセル (光路長 1 mm) を用いた。また、空気飽和条件下で測定を行った。

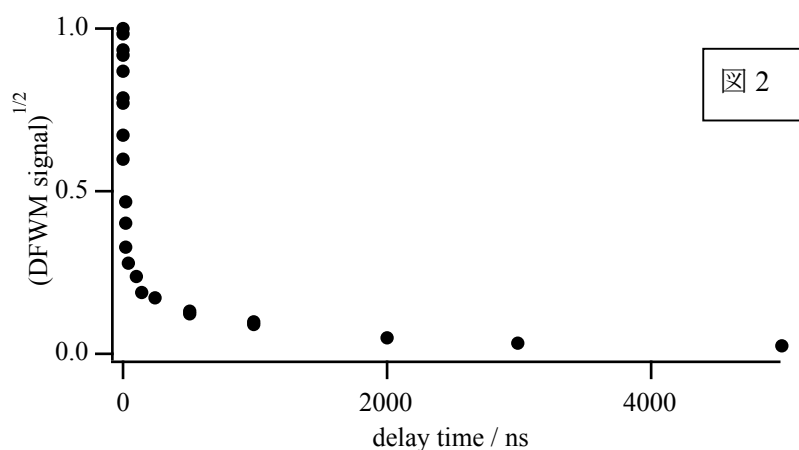
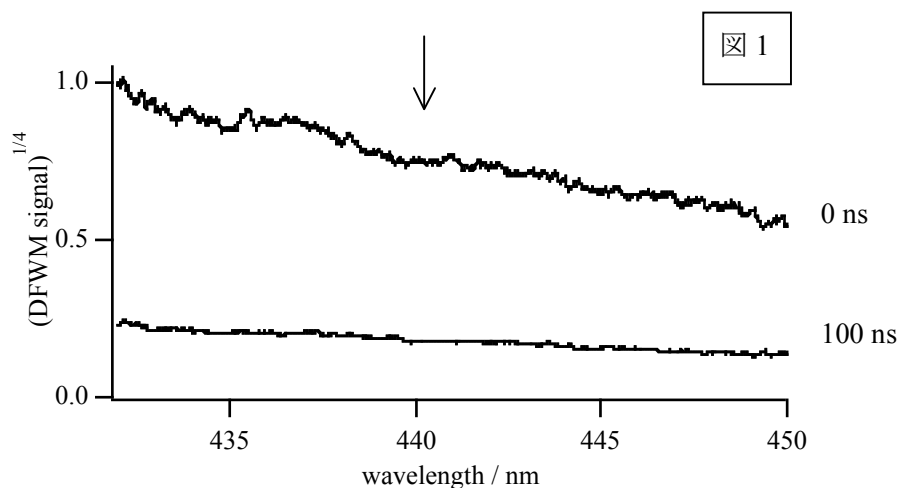
【結果と考察】図 1 に 266 nm 励起後の DFWM スペクトルを示す。このスペクトルの波長分解能は 1 cm^{-1} である。観測した 430 nm から 450 nm の波長領域において励起直後、100 ns 後ともに 440 nm 付近に構造の無いブロードな吸収帯を観測した。これは、既に報告した DFWM 測定で得られたフェノキシラジカルのシャープな吸収帯の形とは明らかに異なっている[4]。

440 nm における吸収の時間変化を図 2 に示す。速い減衰と遅い (数 μ 秒) 減衰の 2 成分が見られた。440 nm においてレーザー光強度依存性を測定したところ傾きが 3 となり、飽和は起こっていない条件である事を確認した。光分解光 (266 nm) のレーザー光強度依存性は速い成分の傾きは 2、遅い成分の傾きは 4 であった。DFWM 信号強度は $I_{\text{DFWM}} = K C^2 \int^4 I_{\text{ex}}^3$ (K : 装置関数、 C : 過渡種の濃度、 \int : 過渡種の吸収断面積、 I_{ex} : 励起光の強度) と表され、過渡種が光分解光の n 光子過程で生成する場合 $C = K' I_{266}^n$ (I_{266} : 光分解光の強度) である。したがって、速い成分は 1 光子過程、遅い成分は 2 光子過程による過渡種である事が初めて明らかとなった。速い成分については、アルゴン飽和条件下において寿命が延びるためアニソールの励起三重項状態によるものと考えられる。遅い成分は、過渡吸収法によって得られたスペクトルと一致したため、フェノキシメチルラジカルによるものである。

また、我々は以前、過渡吸収法を用いてアニソールの光分解により溶媒和電子の吸収帯を

観測した。これは光イオン化が起こっていることを示している。このとき遅い成分のレーザー光強度依存性から 1 光子吸収による反応であると結論したが、今回 DFWM 分光法を用いる事により、フェノキシメチルラジカルが 2 光子過程で生成する事が明らかとなった。

以上の事からアニソールの励起状態反応ダイナミクスについて報告する。



[1] Y. Kajii, K. Obi, N. Nakashima, and K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **87**, 5059 (1987).

[2] 「フェノキシアルカンの光解離過程」鈴木、吉池、安藤、市村、光化学討論会（岡山）、1999年。

[3] 「凝縮相におけるメトキシベンゼンの励起状態反応ダイナミクス」鈴木、安藤、市村、分子構造総合討論会（京都）、2003年；「アニソールの光分解」上田、奥津、安藤、鈴木、市村、平塚、日本化学会春期年会（神戸）、2001年。

[4] 「Application of two-color laser induced grating technique to photodissociation processes of phenol and anisole」安藤、鈴木、市村、環太平洋国際化学会議（ホノルル）、2000年。