

1D02

超高速電子移動と核波束運動：縮退四光波混合による観測

(阪大院基礎工<sup>1</sup>・極限研セ<sup>2</sup>・さきがけ<sup>3</sup>) ○長澤 裕<sup>1,2,3</sup>、竹内英介<sup>1</sup>、米田勇祐<sup>1</sup>、  
南部翔平<sup>1</sup>、村松正康<sup>1</sup>、宮坂 博<sup>1,2</sup>

Ultrafast electron transfer and coherent nuclear wavepacket motion  
studied by femtosecond degenerate four-wave-mixing

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Kyokugen<sup>2</sup>, JST PRESTO<sup>3</sup>)

○Yutaka Nagasawa<sup>1,2,3</sup>, Eisuke, Takeuchi<sup>1</sup>, Yusuke Yoneda<sup>1</sup>, Shohei Nanbu<sup>1</sup>,  
Masayasu Muramatsu<sup>1</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1,2</sup>

**【序】** 時間分解分光法は、短パルスレーザーの進歩とともに時間分解測定がピコ秒、フェムト秒と時間分解能が向上し、溶液中の電子移動(ET)反応については、エネルギーギャップ則で有名な Marcus の理論モデル(1956年)が大きな成功を収めた。しかし、この理論は、溶媒和を中心とした絶対反応速度論の範疇にあり、溶媒和をドライビングフォースとしているため、断熱極限では溶媒和ダイナミクスが律速過程となる。超高速で高効率な新規の光エネルギー変換デバイスの構築をめざすためには、Marcus理論の観点を超え、溶媒和に依存しない高速なドライビング・フォースで起こる ET系を構築する必要がある。一般に分子内核配置の再配向は、溶媒和よりも超高速で起こるとされ、分子内振動は量子化しているため、フェムト秒超短パルスレーザーを使用すれば、コヒーレントな核波束運動を誘起することができる。そこで、ET と分子振動のカップリングを探求するため、分子振動をコヒーレントに制御できる波長可変フェムト秒縮退四光波混合 (DFWM) 測定系を構築し、電子供与性の溶媒中で起こる溶媒・溶質間超高速 ET 反応に応用した。

**【実験】** フェムト秒 DFWM 測定用の光源としては、チタンサファイアレーザーの再生増幅システム (Solstice, Spectra Physics) で励起した非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA, TOPAS-White, Light Conversion) を使用した。NOPA からのパルスは ND フィルターで3分割され、それぞれエネルギーが約 5-10 nJ となるように回転式可変 ND フィルターで調整した。ロックインアンプ (EG&G Princeton Applied Research, Model 5210) を使用して DFWM 測定が行われた(励起波長は 620 nm と 660 nm)。サファイア板を用いた非共鳴回折光測定により求めた自己相関関数より、パルス幅は、約 12-14 fs と見積もられた。電子供与性溶媒として N,N-dimethylaniline (DMA) を使用し、比較用の非反応性溶媒としては、極性が DMA と同様な 1-chloronaphthalene (1-CN) を使用した。溶質として、レーザー色素の oxazine 1 (Ox1) や rhodamine 700 (Rh700) を使用した。

【結果と考察】 図1a に 1-CN 中の Ox1 のフェムト秒 DFWM 信号を示す。1, 2 番目のパルス間隔  $t_{12}$  を -13, 0, +13 fs と変化させ、1, 3 番目のパルス間隔  $t_{13}$  を掃引して測定した。1-CN は非反応性の溶媒なので、この時間領域で信号はほとんど減衰せず、Ox1 の分子内振動が強く現れている。振幅の大きな振動成分としては、振動数が 261, 562, 607  $\text{cm}^{-1}$  の3つが現れている。 $t_{12} = +13$  fs のとき、時間原点付近の振動(スパイク)が強くなっている理由は、光子エコー的な信号の寄与が増加しているためである。図1bには、DFWM 信号から減衰成分を差し引いた残差である振動成分が示してある。この場合も  $t_{12} = +13$  fs のときのみ、時間減点付近で振幅が大きくなっている。 $t_{12} = -13$  fs のときにはスパイクが現れておらず、 $t_{12} \geq 0$  fs ではエコー的な信号が若干寄与していると考えられる。一方、Ox1/DMA の DFWM 信号(図2a)では、ET による超高速の減衰が現れ、Ox1 の分子内振動も弱くなっている。減衰の時定数は約 70 fs であるが、DFWM はヘテロダイン検出であることを考慮すると、実際の寿命は倍の約 140 fs となるが、これは蛍光 up-conversion 法により報告された寿命約 280 fs (Nagasawa et al., *JPC* **101** (1994) 5717) よりも短い。up-conversion の実験は、605 nm 励起、700 nm プローブで行われたため、観測波長等の実験条件の相違が原因かもしれない。これらの信号についても減衰成分を差し引いて振動成分のみを抽出した(図2b)。その結果、1-CN 中で約 1.5 ps だった振動の位相緩和時間は、DMA 中で約 530 ps と短くなっていることが判明した。ただし、振動数は、261, 570, 616  $\text{cm}^{-1}$  であり、1-CN の場合と大差なかった。

これらの実験では Ox1 の基底状態の吸収帯に共鳴した 620 nm の光を利用しているため、信号に現れている核波束運動は主に共鳴ラマン過程で誘起された基底状態のものであると考えられるが、励起状態や反応生成物の核波束運動も混入している可能性もある。基底状態の振動は、励起状態で起こる ET 反応の影響を受けないはずなので、DMA 中で位相緩和時間が短くなっている振動は、励起状態の核波束運動の可能性もある。また、減衰成分の時定数約 70 fs よりも振動緩和の時定数が約 530 ps と有意に長いのは、ET と同時に位相緩和が起こるのではなく、その後も核波束運動が継続していることを示唆している。

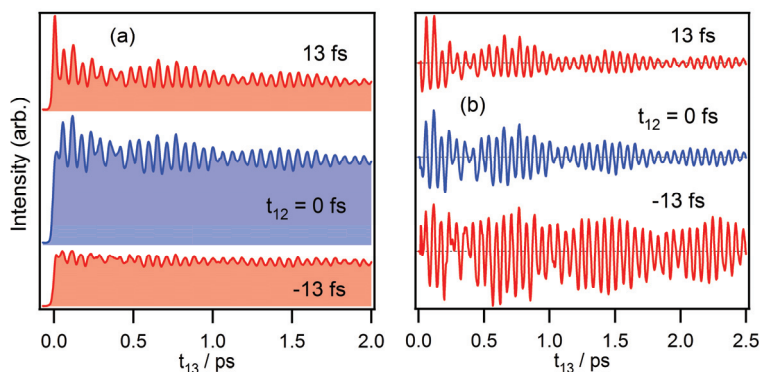


図1. (a) Ox1/1-CN の DFWM 信号 (励起波長: 620 nm)。 (b) DFWM 信号から抽出した振動成分 (規格化してある)。

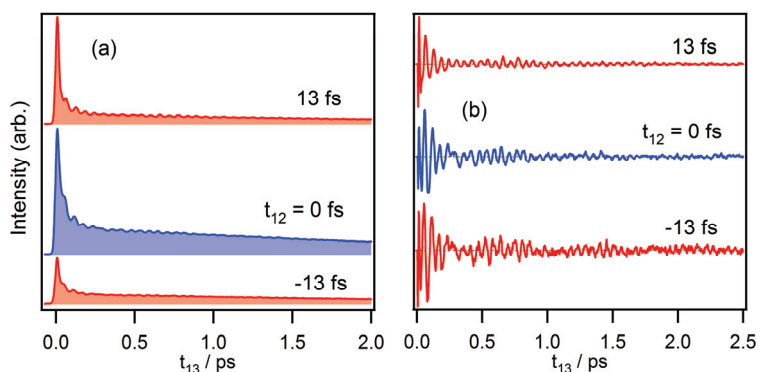


図2. (a) Ox1/DMA の DFWM 信号 (励起波長: 620 nm)。 (b) DFWM 信号から抽出した振動成分 (規格化してある)。