

波長可変超高速縮退四光波混合測定系の構築と超高速電子移動の観測

(阪大院・基礎工, 極限研セ¹, JST さきがけ²)

○米田 勇祐¹, 南部 翔平¹, 竹内 英介¹, 村松 正康¹, 長澤 裕^{1,2}, 宮坂 博¹

Development of wavelength-tunable ultrafast degenerate four-wave-mixing measurement system and observation of ultrafast electron transfer

(Osaka university¹, JST PRESTO²)

○Yoneda Yusuke¹, Nanbu Shohei¹, Takeuchi Eisuke¹,
Muramatsu Masayasu¹, Nagasawa Yutaka^{1,2}, Miyasaka Hiroshi¹

【序】 Marcus の電子移動理論に代表されるように、溶媒の揺らぎは溶液中の電子移動反応のドライビング・フォースとして重要な役割を果たしていると考えられてきた。しかし、近年では溶媒和速度よりもはるかに高速に進行する溶液中の電子移動も多数報告されている。また溶媒の存在しない環境下における超高速電子移動も多数見出されており、これらの超高速の電子移動過程に対しては、分子内の原子核再配向が反応座標として大きな役割を果たしている可能性も考えられている。上記のような超短時間で起こる電子移動素過程の解明は、超高速な電子移動反応系の構築に対する合理的な設計指針の獲得につながり効率的な光エネルギー変換システムの作成に対しても重要な基礎的知見となると考えられる。そこで本研究では、再生増幅器付フェムト秒チタンサファイアレーザーと非同軸 OPA を組み合わせることにより、超高速電子移動反応の観測に必要な波長可変 (500-750 nm) 超高速 (パルス幅 < 20 fs フェムト秒) 縮退四光波混合 (Degenerate four-wave-mixing: DFWM) 測定システムを開発した。このシステムを使用すれば、 $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ の周波数領域にある分子内振動をコヒーレントに誘起することが可能である。以下にはシステムの概要、また、電子供与性溶媒中の超高速電子移動に応用した結果について述べる。

【実験】 光源にはチタンサファイアレーザー再生増幅システム (Solstice, Spectra Physics) 励起による非同軸光パラメトリック増幅器

(TOPAS-White, Light Conversion) からの出力を用いた。プリズム対を光路に導入した場合のパルス幅は、試料位置で 10-20 fs であった (Fig.1)。

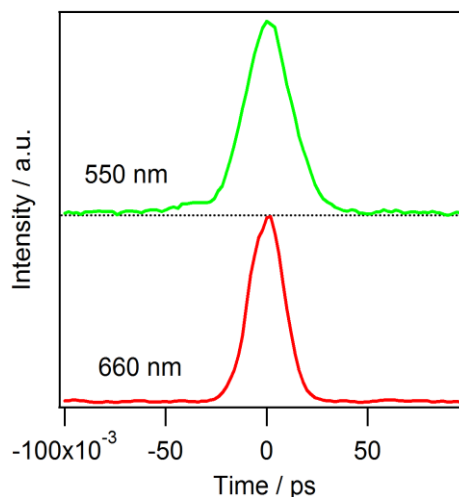


Fig.1 非共鳴回折光信号により得られた自己相関関数(パルス幅は 550 nm 20 fs、660 nm 13 fs)

実際の測定にはピーク波長 660 nm (スペクトル半値幅 650-695 nm、パルス幅約 13 fs) パルスを用いた。この光パルス光源はビームスプリッターにより3つのパルスに分割され、試料に照射した (Fig.2)。3つのパルスは回転式可変 ND フィルターによ

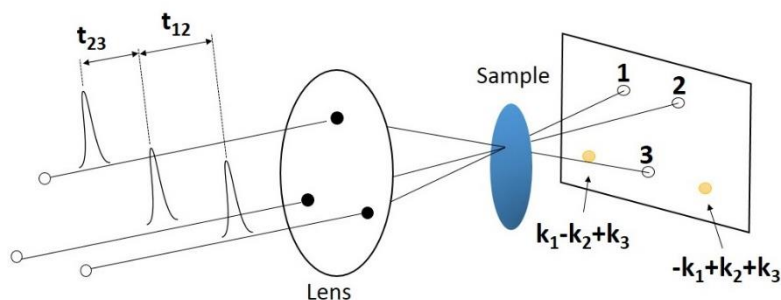


Fig.2 DFWM 測定 の 概念 図

てそれぞれのエネルギーが 5~10 nJ になるよう調整した。DFWM 測定ではパルス 1 とパルス 2 を同時に照射し、パルス 3 の遅延時間を掃引し、それに伴う過渡回折光信号の強度変化をロックインアンプ (EG&G Princeton Applied Research, Model 5210) で観測した。電子供与性溶媒には N,N-Dimethyl-aniline (DMA) を用い、比較のために極性が同程度の 1-chloronaphthalene (1-CN) を用いた。溶質には Oxazine 1 (Ox1) を用いた。

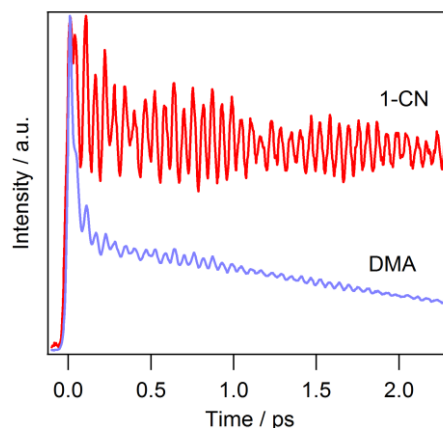


Fig.3 1-CN 中 および DMA 中 にお け る DFWM 信号 (励起波長 660 nm)

【結果・考察】 DFWM 測定によって得られた信号を Fig.3 に示す。非反応性の 1-CN ではこの時間領域においてはほとんど減衰が見られず、強い振動が観測された。これに対して DMA 中では電子移動によると考えられる時定数 40 fs 程度の超高速の減衰が観測され、振動も弱くなっている。レーザーのスペクトルは Ox1 の基底状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトルに重なっているため、DFWM 信号には基底状態と励起状態の両方の核波束運動が現れている可能性がある。DFWM 信号から指数関数減衰の成分を差し引いた残渣関数を Fig.4 に示す。これは振動成分を示している。1-CN 中の位相緩和時間 (約 2.0 ps) に比べて、DMA 中では電子移動により振動の位相緩和の速度も加速されていることがわかる。1-CN 中の振動は励起・基底状態の両方の核波束運動が寄与しているが、DMA 中では励起状態の核波束運動は高速で減衰し (位相緩和時間約 370 fs)、基底状態の振動が続いていると予想される。

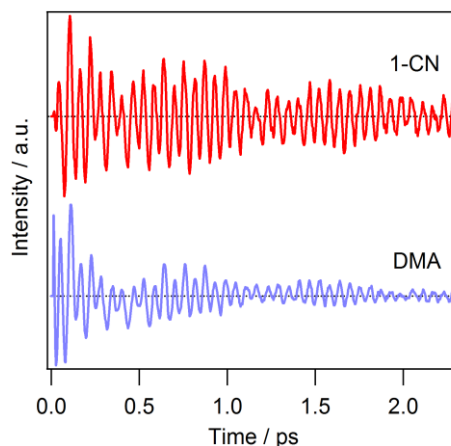


Fig.4 DFWM 信号 から 減衰 成分 を 差し引いて得られた残渣関数

講演では、他の系の結果、また過渡吸収スペクトルの時間変化との関連を含めて超高速電子移動反応について、議論を行う。