

2C12

時間角度分解光電子分光法による 水和電子の励起状態ダイナミクスの研究

(京大院・理) ○唐島秀太郎, 山本遥一, 鈴木俊法

Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of the excited-state dynamics of hydrated electrons

(Kyoto U.) ○Shutaro Karashima, Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki

<序> 水和電子は電子が液体の水中に捕捉された化学種であり、その励起状態は分子への解離性電子付着に関与するという推測もある。そのため、量子論的な溶質が極性溶媒と相互作用する系として興味深いだけで無く、放射線化学や医学の観点からも重要である。水和電子の基底電子状態(以後 s 状態と称する)の電子束縛エネルギーや電子波動関数は、過去 5 年間の光電子分光法や量子化学計算によって徐々に正確な描像が明らかになってきたが、励起状態(p 状態)については未解明な点が多い^[1]。本研究では、p 状態から s 状態への内部転換過程をフェムト秒時間分解光電子分光法で追跡した。この内部転換過程は、90 年代から過渡吸収分光や量子化学計算によって取り上げられ、緩和時間が 1 ピコ秒以下で起こることは確定しているが、その機構が断熱的か非断熱的かで論争が続いている。また本研究では、内部転換を時間分解能 50 fs で実時間観測すると共に、光電子放出の角度異方性に注目して、p 状態と s 状態を区別することを試みた^[2]。我々は既に昨年、水和電子の s 状態からの光電子放出は異方性を示さないことを報告しているが、今回の研究の一つのポイントとして p 状態が角度異方性を示すかという点にあった。

<実験> 0.3 M の NaBr 水溶液を直径 15 ミクロンの液体流として光電子分光装置に導入し、液体流に対して 3 つ (200 nm, 700 nm, 350 nm) のフェムト秒パルス照射した。200 nm のパルスで Br⁻を CTTS (Charge transfer to solvent)状態に励起して電子を脱離させ、s 状態の水和電子を生成した。次に、200 ps の遅延時間(Δt_{12})において熱的に緩和させた後、700 nm のパルス照射して水和電子を p 状態へ励起し、遅延時間(Δt_{23})を変えながら 350 nm のパルスで p 状態から電子を放出させた。700 nm および 350 nm のパルスの交差相関時間は 50 fs である。プローブ光(350 nm)の直線偏光を、電子の検出方向に対して平行あるいは垂直にして、光電子の放出角度異方性を測定した。電子の運動エネルギー(PKE)分布は、飛行時間型エネルギー分析器で測定した。

<結果・考察> まず、図1に磁気ボトル光電子分光装置を用いて測定したPKEの2次元マップを示す。磁気ボトル装置は、光電子信号を全放出角度に対して積分した測定を行う装置であり、角度異方性を議論する前に全体像を把握するのに便利である。高PKE成分は100 fs以内に減衰しているが、低PKE成分は数百 fs まで強度が続いている。すなわち、図1には短寿命成分と長寿命成分が混在している。ここで長寿命成分は『p状態内で溶媒緩和した状態』と『既に内部転換した後のs状態の高振動状態』のいずれかであるが、この帰属をPKEだけから行うことは極めて難しい。そこで、次に光電子の検出立体角を0.18 ステラジアンに制限した上で、probe光の直線偏光を検出方向に平行(0°)ならびに垂直(90°)にした測定を行った(図2)。その結果、高PKE成分が明らかな偏光依存性を示したのに対して、低PKE成分は偏光依存性を示さなかった。したがって、長寿命成分はs状態の信号であると考えられる。また、この結果は内部転換が100 fs以下の時間で起こり、s状態の高振動状態がサブピコ秒で減衰する断熱モデルを支持する結果である。

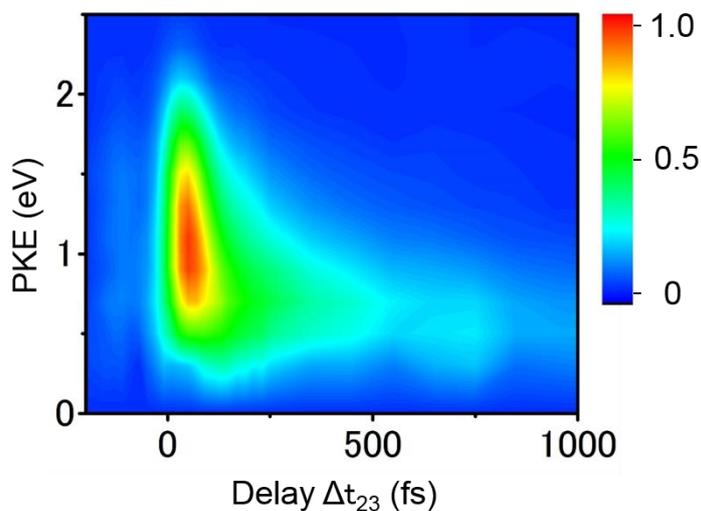


図1. 励起状態水和電子のPKE時間発展図

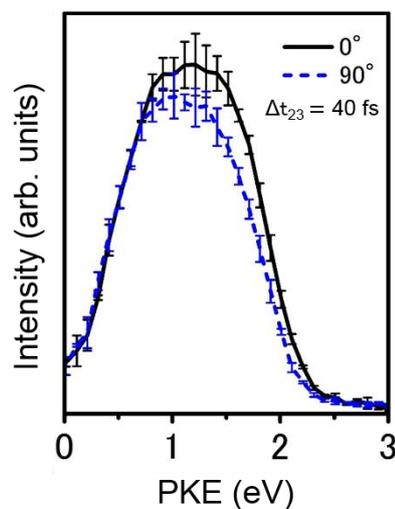


図2. 角度分解測定結果

[参考文献]

- [1] L. Turi et al., Chem. Rev. 112, 5641–5674 (2012).
- [2] Yo-ichi Yamamoto et al., Phys. Rev. Lett., 112, 187603 (2014)