

2B07 超高速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

Resolving non-adiabatic dynamics of hydrated electrons using ultrafast photoemission anisotropy

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

<序> 水和電子は、電子が液体の水に捕捉されて形成される負イオンクラスター的な化学種である。この化学種は、量子論的な溶質である電子が極性溶媒と相互作用する系として分子科学的に興味深いだけでなく、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説もある。そのため、放射線化学や生物学の観点からも重要である^[1]。励起電子状態(p 状態) から基底電子状態(s 状態) への内部転換は、過去に P. Barbara を始めとする研究者によって過渡吸収分光法でも行われているが、s, p 状態の信号の判別が困難なため、断熱モデル・非断熱モデルの二つの解釈が共存している。時間分解能 60 fs で内部転換を実時間観測すると共に、光電子の放出角度異方性に注目して、二つの電子状態の判別を試みた。我々は、以前の研究で既に水和電子の 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。^[2]したがって、本研究の一つのポイントは 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水中に脱離させ、s 状態の水和電子を生成した。次に、200 ps の遅延時間(Δt_{12})において水和電子を熱的に緩和させた後、700 nm のパルス照射して 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は 60 fs である。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を用いて測定した。角度分解測定ではプローブ光(350 nm)の直線偏光を電子の検出方向に対して傾けて光電子の放出角度異方性を測定した。

<結果・考察> 図 1(a)に PKE 分布の時間発展を示す。高 PKE 成分は 100 fs 以内に減衰するが、低 PKE 成分は数百 fs まで強度が続き、明らかに緩和速度の異なる 2 成分が存在する。そこで、二重指数関数でグローバルフィットを行ったところ、時定数は 60 fs と 550 fs と算出され、それらの成分スペクトルは図 1(b)のように抽出された。短寿命の τ_1 成分は p 状態であると考えられるが、長寿命の τ_2 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。しかし、この帰属を PKE だけから行うことは難しい。そこで、probe 光の直線偏光を検出器に対して異なる角度に傾けた状態で測定を行い、光電子強度を比較した。(図 2 散布図) その結果、高 PKE 成分は明らかな偏光依存性を示したが、低 PKE 成分は偏光依存性を示さなかった。さらに、図 1(b)で抽出した τ_1 成分のみが異方性を示すと仮定してシミュレーションを行うと、図 2 の測定結果と非常に良く一致した (図 2 実線)。よって異方性を示す τ_1 成分は p 状態、等方的である τ_2 成分は s 状態であると結論付けることができる。これらの実験結果を総じて、p から s 状態への内部転換は 60 fs で起きることが結論される。これは、先に提案されている非断熱モデルに相当する。

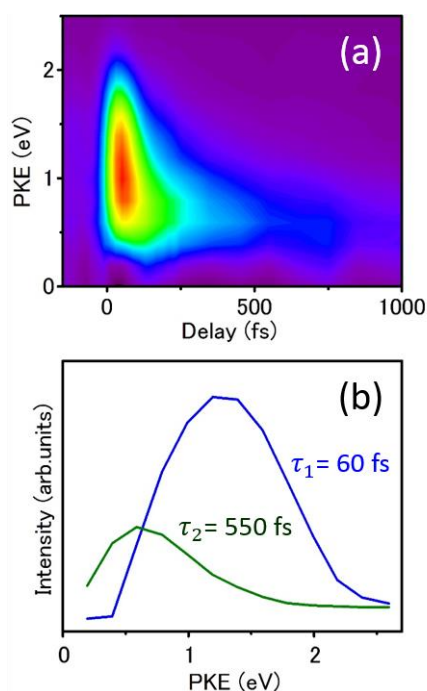


図1.(a) 励起状態水和電子のPKE時間発展図
(b) フィッティングにより算出されたPKEスペクトル

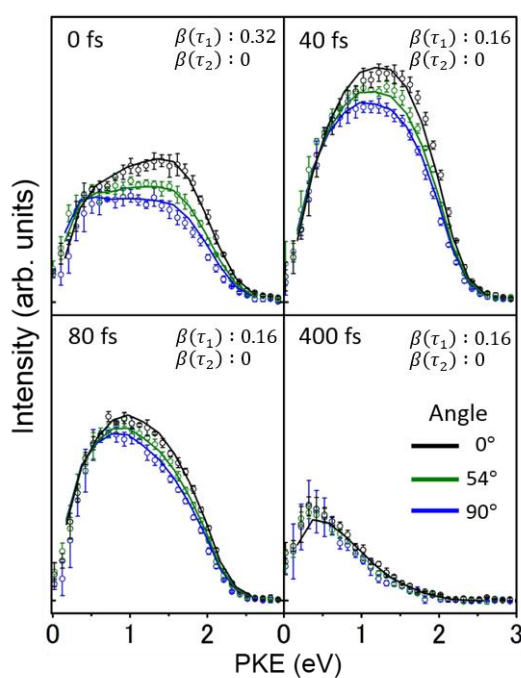


図2. 各Delay 地点での角度分解結果と再現スペクトル
 $I(\theta) \propto \left\{1 + \frac{\beta}{2}(3\cos^2\theta - 1)\right\} \times \text{“}\tau_1\text{成分”} + \text{“}\tau_2\text{成分”}$

[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)