

水の2光子イオン化により発生した電子のダイナミクス：  
フェムト秒時間分解マルチチャンネル可視近赤外吸収分光による観測

学習院大・理

○沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一

**Dynamics of electron generated by two-photon ionization of water as  
observed by femtosecond time-resolved multichannel visible-nearIR  
absorption spectroscopy**

○Shunnosuke Okino, Tomohisa Takaya, Koichi iwata  
*Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan*

**【Abstract】** The electron generated in the solution is stabilized by surround solvent molecules. An absorption band of electron in solvents shifts to near infrared – visible region as solvation proceeds. Here, we measure time-resolved absorption spectra of electrons at the early stage of solvation by a femtosecond time resolved visible-near IR spectrometer with a multichannel detection from 600 to 1000 nm for precisely determining the solvation time following the two-photon ionization of H<sub>2</sub>O. We observe an upshift of the electron absorption band with a single time constant of  $520 \pm 65$  fs.

**【序】**

溶媒分子をイオン化した際に溶液中へ飛び出した電子は、フェムト – ピコ秒の時間をかけて溶媒和される。この電子の状態は、周囲の溶媒分子の配向が作る環境に強く依存することが知られている<sup>[1]</sup>。溶媒和電子は、特定の分子の軌道に属することなく一定の範囲に非局在化しており、溶液中における最も単純なアニオン種といえる。

溶媒中にある電子は、その電子の状態に応じた吸光特性を持つ。溶媒和の過程で、電子の吸収帯は近赤外領域から可視域へと大きく移動する。この吸収帯の変化は溶媒和の時間と同期してフェムト – ピコ秒で完結するため、その観測には超高速分光法が有用である。溶媒和電子のフェムト秒時間分解吸収スペクトルは多くの研究例があるものの、特定の波長での時間変化についての報告が多く、マルチチャンネル検出によるスペクトルの一括測定およびその議論の報告はほとんどない。スペクトルの変化は、電子の状態の変化を鋭敏に反映するため、マルチチャンネル測定の結果をもとにしたスペクトルの議論は非常に有用である。我々は、新たに製作したフェムト秒時間分解可視近赤外分光計を用いて溶液中に放出された直後の電子の時間分解吸収スペクトルを測定した。

**【実験方法】**

実験には、フェムト秒時間分解可視近赤外分光光度計<sup>[2]</sup>を用いた(Fig.1)。時間分解測定にはポンププローブ法を用いた。光源には Ti:sapphire レーザーおよび再生増幅器の出力を用いた。Ti:sapphire 再生増幅器の基本波(波長 800 nm) を OPA によって波長変換し、シグナル光とレーザー基本波の和周波(波長 500 nm)を発生させ、その第二高調波パルス(波長 250 nm)をポンプ光として用いた。第二高調波発生の際に変換されなかった波長 500 nm のパルス光を取り出し、厚さ 3 mm の sapphire 板に集光することで、600 – 1000 nm の範囲で過渡吸収信号を測定可能なプローブ光を得た。

過渡吸収測定では、ポンプ光とプローブ光をそれぞれ試料の同位置に入射し、試料を透過したプローブ光を分光器に導入して CCD 検出器で検出した。

得られた時間分解スペクトルについて、時間原点の決定と、プローブ光の群速度分散(GVD)の影響の補正とが必要になる。光カーゲート法によって、ポンプ光とプローブ光との相互相関関数を各波長で測定し、補正曲線を導出した。相互相関関数より、装置の応答時間は約 200 fs と見積もられた。

蒸留水をジェットノズルから放出、循環することで液膜を試料部に生成した。この液膜をサンプルとし、 $H_2O$  の 2 光子イオン化によって水中に放出された電子の、時間分解吸収スペクトルを測定した。

### 【結果・考察】

Fig.2 に、 $H_2O$  の時間分解吸収スペクトルを示す。波長方向のデータ点の間隔は 0.32 nm であり、これはスリット幅よりも著しく小さい。時間-200 – 5000 fs の範囲で 40 fs 間隔の掃引を行い、時間分解スペクトルを測定した。

励起直後、この波長範囲全体において、 $H_2O$  中に放出された電子に由来する強く幅広い過渡吸収帯を観測した。励起直後には、この吸収帯の長波長側の吸収強度が大きく平坦な形状を示していたが、340 fs 以降に明確な吸収極大が見え始めた。続いて、吸収極大が短波長側に移動し、励起後 980 fs においては、約 750 nm まで移動していた。励起後 3000 fs になると、吸収極大の位置は 720 nm 付近となりそれ以降ほとんど移動しなくなった。720 nm(=1.72 eV)は、完全に溶媒和された電子が持つ吸収帯の位置だと報告されている。吸収帯が明確になった 300 fs 以降における吸収極大の位置の時間変化を解析したところ、1 つの指数関数で非常によく近似できた。移動の時定数は  $520 \pm 65$  fs となった。

我々は  $H_2O$  を二光子イオン化し、マルチチャンネル検出によって 600 から 1000 nm の吸収スペクトルを波長領域の一括測定することで、電子が生成してから 500 fs 以内の時間領域における時間分解吸収スペクトルを観測した。この時間領域での電子の溶媒和過程の詳細を明らかにするための基盤となる実験データを得ることができた。

### 【参考文献】

- [1] Robert R. Hentz, Geraldine A. Kenny-Wallace, *J. Phys. Chem.* **78**, 514 (1974).  
 [2] 沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一, 第10回分子科学討論会, 3P031(2016).

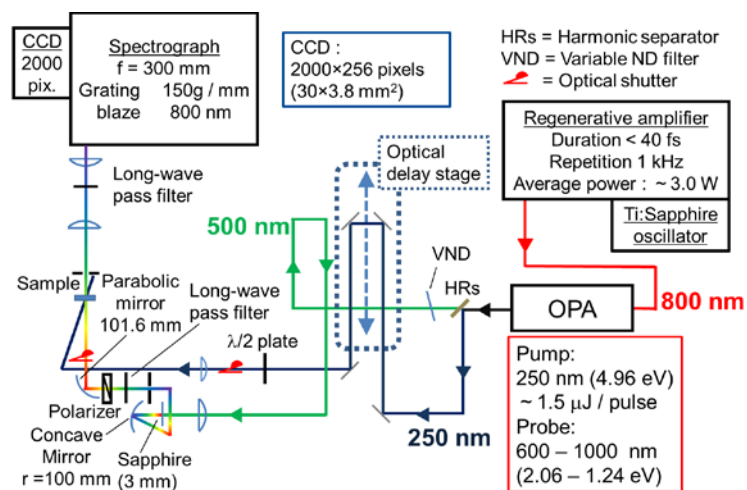


Fig. 1. Block diagram of femtosecond time-resolved VIS-NIR spectrometer.

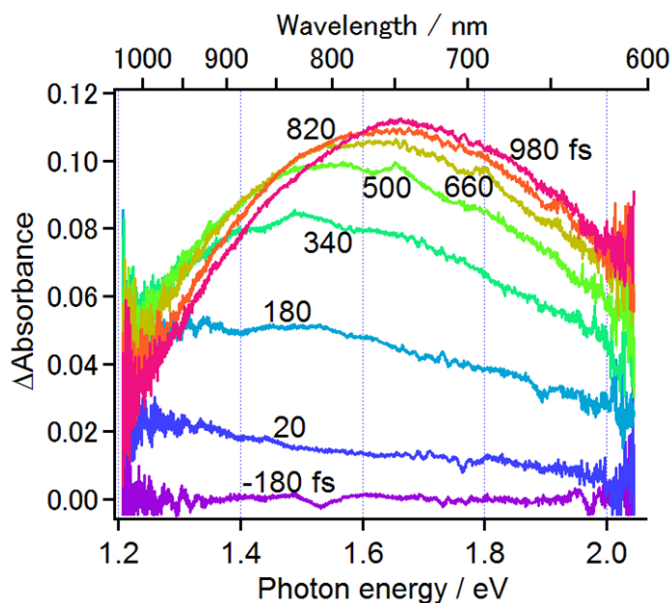


Fig. 2. Time-resolved absorption spectra of hydrated electron generated by two-photon ionization of  $H_2O$ .