

## 時間角度分解光電子分光法による水和電子の非断熱遷移の研究

<sup>1</sup>京大院・理○唐島 秀太郎<sup>1</sup>, 鈴木 俊法<sup>1</sup>

## Non-adiabatic dynamics of hydrated electron studied by time- and angle-resolved photoemission spectroscopy

○Shutaro Karashima<sup>1</sup>, Toshinori Suzuki<sup>1</sup><sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** We present time- and angle-resolved photoemission spectroscopy on the excited-state dynamics of hydrated electron. We prepare one of the three quasi-degenerate  $p$  state of hydrated electron using one-photon excitation from the  $s$  state with the 700-nm pulses, and observed photoemission with the 350-nm pulses. The decays of the photoemission intensity and anisotropy indicate that  $p \rightarrow s$  internal conversion occurs within 60 fs, which is preceded by non-adiabatic transitions among the  $p$  states in 25 fs.

**【序】** 水和電子は、放射線による水のイオン化や水溶液中での溶質から溶媒への電子移動(CTTS)反応によって生成する基本的な過渡化学種であり、これまでも多くの研究が為されている。しかし、その構造や反応には未解明の点が多く、基底電子状態 ( $s$  状態)における幾何・電子構造ですら確立されているとは言えない。

水和電子の第一励起状態( $p$  状態)への光吸収は 720 nm を吸収極大とする強い吸収スペクトルを示す。Barbara らは、1990 年代に過渡吸収分光による励起状態動力学の先駆的な研究を行い、 $p \leftarrow s$  励起後の  $p$  状態は水和構造の変化(300 fs)に続いて、1 ps で  $s$  状態への内部転換を起こすと報告した[1]。これに対し、Wiersma らは同様の研究から内部転換は 50 fs で起こると主張し[2]、最近、京大グループ[3]ならびに Neumark ら[4]は、液体の光電子分光によって内部転換の時定数を 60 - 75 fs とし Wiersma に近い結果を得た。また、Schwartz らは過渡吸収分光を再検討し、単一温度で測定された実験結果からは時定数の唯一解を導けないとし、複数の温度での実験から内部転換の時定数を 140 fs とした[5,6]。以上の結果から、Barbara らの実験結果の解釈はおそらく修正が必要である。

一方、水和電子の  $p$  状態は、箱の中の粒子の第一励起状態と同様に三重縮重しているが、 $p$  状態間の非断熱遷移に関しては殆ど研究例が無い。そこで、我々は 2016 年の報告で、偏光した 700 nm の励起光で  $p$  状態の一つを優先的に生成し、その後の光電

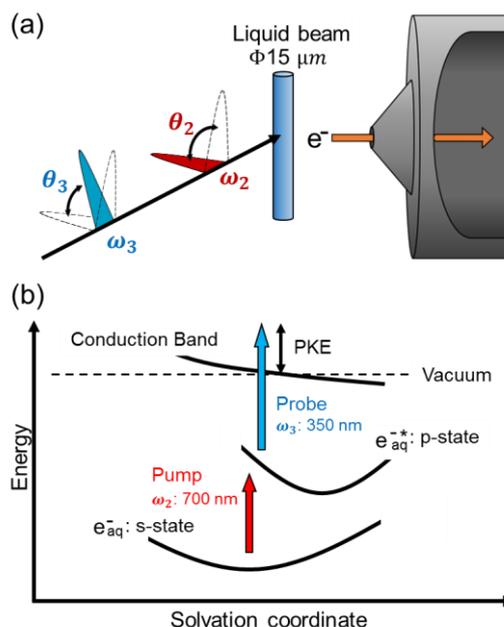


Figure 1 (a) Experimental geometry and (b) schematic energy diagram.

子角度異方性の時間発展を追跡して、 $p$  状態間の非断熱遷移が 40 fs 以内に起こると報告した[3]。しかし、この実験では時間分解能が 55 – 80 fs に留まったため、より詳細な測定を行うことが望ましいと考えた。そこで、本研究では、より安定で時間分解能の高い実験を行うために光源の改良を行い、時間分解能 25 fs で測定を行った。

**【方法】** 0.3M の NaBr 水溶液を直径 15  $\mu\text{m}$  の液体ジェットとして光電子分光装置に導入し、液体流に 3 パルス光(200 nm, 700 nm, 350 nm)を照射した (Figure 1)。10 kHz のチタンサファイア再生増幅器から発生した 200 nm パルス光で Br<sup>-</sup>を光励起し、溶質から溶媒への電荷移動(CTTS)反応を介して水和電子を生成した。この水和電子を 500 ps の間、熱的に緩和させた後、700 nm パルス光で水和電子を  $p$  状態へ励起し、遅延時間( $\Delta t_{23}$ )を変えながら 350 nm パルス光によって電子放出させた。700 nm と 350 nm の交差相関幅は 25 fs であり、光電子運動エネルギーは飛行時間型エネルギー分析器を用いて測定した。各パルス光は直線偏光で、電子の検出方向に対してポンプ光とプローブ光の偏光を傾けることで光電子の放出角度異方性を観測した。光電子エネルギー検出器の検出立体角は 0.18 steradian であった。

**【結果】** 時間角度分解光電子分光実験を行った結果を Figure 2 に示す。遅延時間 10 fs 間隔で測定を行った結果、いずれの場合でも  $\theta_3=0$  の場合に最も高い光電子信号が観測された。これは、プローブ光の偏光方向に光電子が多く放出されていることを意味している。400 fs 後には異方性が完全に消失しているが、以前の我々の研究で  $s$  状態の水和電子は等方的な光電子分布を示すことがわかっているため[7]、400 ps 後のスペクトルは  $s$  状態の振動励起状態と解釈される。実験の結果、光電子異方性は 20 fs 以内に減少した後、50 fs 以内に消失することがわかった。以上の結果から、以前の我々の研究結果が基本的に確認され、さらに時定数は短いことが明らかになった。

講演ではポンプ光の偏光角度に対する依存性や重水素効果を含めて、励起状態水和電子の緩和過程について議論する。

#### 【参考文献】

- [1] K.Yokoyama, et al., J. Phys. Chem. A, 1998. **102**: p. 6957.
- [2] M.S.Pshenichnikov, et al., Chemical Physics Letters, 2004. **389**: p. 171.
- [3] S.Karashima, et al., Phys Rev Lett, 2016. **116**: p. 137601.
- [4] M.H.Elkins, et al., SCIENCE, 2013. 342: p. 1496.
- [5] C.C.Zho, et al., J Chem Phys, 2017. 147: p. 074503.
- [6] E.P.Farr, et al., J Chem Phys, 2017. 147(7): p. 074504.
- [7] Y.Yamamoto, et al., Phys Rev Lett, 2014. **112**(18): p. 187603

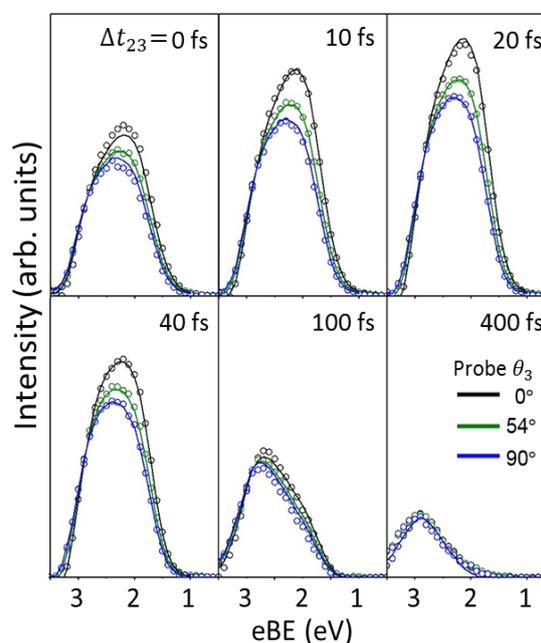


Figure 2 Angle-resolved photoemission spectra of hydrated electron in H<sub>2</sub>O. The linear polarization of the pump pulses are parallel to the detection axis. The dots and solid line show the raw data and fitting results.