

1Pa079 水溶液中における遷移金属イオンの d-d 遷移に対するフェムト秒ポンププローブ分光
 (神戸大院自然、神戸大分子フォト、CREST/JST) 赤尾梢、巴山顕作、太田薫、水谷泰久、富永圭介

【序】水溶液中における遷移金属イオンは、水和のモデル化合物として溶媒和構造や電子状態等が長年研究されてきた。X 線や中性子線を用いた回折実験から、配位数や第一溶媒和殻や第二溶媒和殻等の水和構造に関する知見が得られてきた。また、配位子場理論や、最近では ab initio 計算などの電子状態計算から、水和構造と電子状態の関連等が研究されている。一方、近年、超高速レーザー分光の発展により、溶媒和の動的挙動に関する研究が進展してきた。従来の溶液中における動的挙動の研究にはプローブ分子として色素分子が主に用いられてきたが、我々は水溶液中における遷移金属イオンを研究対象として選び、その d-d 遷移に対する動的挙動の研究を開始した。d-d 遷移は禁制遷移であるため、モル吸光係数が色素分子に比べ極めて小さく、通常のポンププローブ法などの時間分解分光法による信号の観測が困難である。我々は偏光制御したポンププローブ分光法を用いて、水溶液中の Cu^{2+} の過渡二色性信号を観測することに成功したので報告する。

【実験】図 1 にポンププローブ分光装置を示す。入射パルス光と信号光の偏光面を制御するために 3 つの偏光子を用いるが、ポンプ光の偏光面に対して -45° 及び 45° をなす角度に、それぞれプローブ光及び信号光の偏光面を設定する。ヘテロダイン検出を行うため信号光の偏光面を微小角 δ_D だけ回転する。

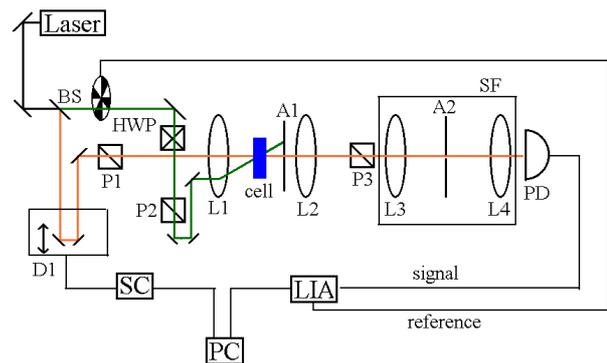


図 1. ポンププローブ分光装置。BS: beam splitter, P1: polarizer, P2: polarizer, P3: polarizer, HWP: half-waveplate, L1: achromatic lens, L2: lens, A1: iris, L3: lens, L4: lens A2: pin hole, SF: spatial filter, PD: photo detector, D1: delay line, SC: stage controller, LIA: lock-in amplifier, PC: personal computer

【理論】等方的な媒質にピーク強度の大きな短パルスを集光すると、媒質中の屈折率及び吸光度の異方性が過渡的に誘起され、過渡複屈折性と過渡二色性を生ずる。信号の時間依存性は

$$I(t) \propto \left\{ \left(\frac{dN(t)\gamma(t)}{2} \right)^2 + dN(t)\gamma(t) \left\{ 2 + \frac{d\sigma N(t)}{3} + \frac{dN(t)\gamma(t)}{6} \right\} \delta_D + \left\{ 2 + \frac{d\sigma N(t)}{3} + \frac{dN(t)\gamma(t)}{6} \right\}^2 \delta_D^2 + \{ \phi(t) \}^2 \right\}$$

であり、ここで、 d は光路長、 $N(t)$ は励起状態の分布の時間変化、 $\gamma(t)$ は配向緩和の時間変化、 σ は吸収断面積、 $\phi(t)$ は過渡複屈折を表す。通常、電子励起状態にポンプ光が共鳴している場合は、過渡二色性の寄与が過渡複屈折性より圧倒的に大きく、 $\phi(t)$ を含む項は消える。 $\delta_D \ll 1$ であるため、近似的に

$$I(t) \propto N(t)\gamma(t)\delta_D \tag{1}$$

となる。水溶液中において Cu^{2+} のまわりには六個の水分子が第 1 溶媒和殻に配位するが、水和錯体は z 軸方向に圧縮した構造を取り、 D_{4h} の対称性を示す。800 nm 付近に観測される

幅の広い吸収帯は ${}^3E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ 遷移による。

【結果と考察】

図2に 0.5M の $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 溶液についての偏光ポンププローブ信号を示す。 $\delta_D=1^\circ$ と設定した。信号は3つの成分からなる。 $t=0\text{ps}$ 付近に観測される瞬間的な応答、それに続くサブピコ秒の時定数を持つ成分と 80 ps 程度で減衰する遅い成分である。瞬間的な応答は、分子の電子分極によるものであると考えられる。サブピコ秒の成分は指数関数で再現することができ、その時定数は $150 \pm 28\text{fs}$ と求めた。遅い成分については、時間依存性が非指数関数的な振る舞いを示し、80ps 程度で減衰した。以降、このサブピコ秒の時定数を持つ成分と数十ピコ秒の成分について議論を行う。

これらの成分の帰属を行うために以下のような実験、考察を行った。

1) H_2O 系及び $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 系で同様の実験を行った。この2つの溶液については瞬間的な応答は観測されたがそれに続く成分は観測されなかった。以上のことからサブピコ秒及び数十ピコ秒の成分は Cu^{2+} の存在により生じた信号である。

2) サブピコ秒及び数十ピコ秒の成分についてポンプ光強度の依存性を調べたところ、二つの信号光の強度はポンプ光の強度にほぼ比例した。このことからこれらの成分には多光子吸収や4次以上の高次の光学非線形過程による寄与は含まれていないといつてよい。

3) δ_D を $1^\circ, 0^\circ, -1^\circ$ と変化させ測定を行ったところ、サブピコ秒の成分についてはその強度がほぼ δ_D に比例した。このことと(1)式から、この成分は Cu^{2+} の過渡二色性であることを示唆する。一方、数十ピコ秒の遅い成分は $|\delta_D|$ に依存しており、過渡二色性では説明できないことがわかった。この成分については現在その帰属について検討を行っている。

4) 過渡二色性信号には、励起状態からの高励起電子状態への吸収（過渡吸収）、誘導放出、基底状態のブリーチの三成分が寄与する可能性があるが、色素溶液からの信号との比較から Cu^{2+} の系で観測された信号は過渡吸収によるものであることがわかった。

5) 励起波長を 780nm から 900nm まで変化させたところ、長波長側へ行くほど信号の強度は弱くなり、900nm 励起ではほとんど観測されなかった。この系の吸収スペクトルには450nm 付近から電荷移動状態による吸収が観測される。以上のことからサブピコ秒の成分は ${}^2T_{2g}$ 状態から電荷移動状態への過渡吸収で、時定数（150fs）は ${}^2T_{2g}$ 状態における水和錯体の振動緩和を表すことが示唆される。

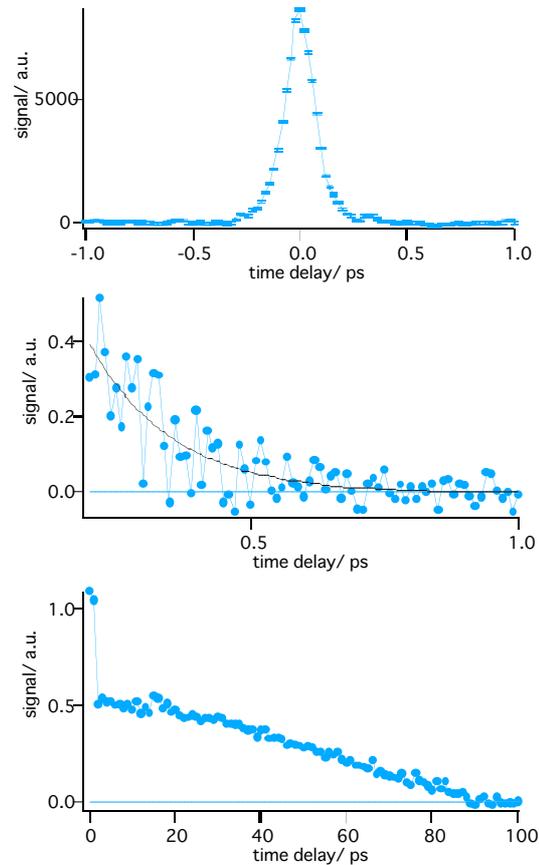


図2. 0.5M の $\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 溶液の偏光ポンププローブ信号。