

過渡回折格子法でみた溶媒和電子の エネルギーダイナミクス

(京大国際融合創造セ*・京大院理) ○木村佳文*・寺嶋正秀

1. はじめに 溶媒和電子は溶液中に存在する最も単純な量子系であり、量子論、統計論の格好の題材としてその電子状態やダイナミクスに関してさまざまな研究が行われてきた。しかしながら溶媒和電子に対する分光学的研究の多くは、その吸収スペクトルのダイナミクスに基づくものであり、データの解釈にあたって、必ずしも統一した見解が得られていないことが多い。われわれは、特に溶媒和電子の励起緩和のダイナミクスに着目し、エネルギーダイナミクスの観点から新しいアプローチを試みた。具体的には、溶媒和電子を光励起したときの励起状態からのエネルギー散逸過程を過渡回折格子法により測定し、溶媒の温度上昇時間を評価した結果を報告する。

2. 実験 音響ピークシフト法では、パルスレーザーの交差励起で光励起された分子が、熱を放出することで発生する音波の立ち上がり速度を評価する。図1に装置の概略図を示す。ファイバーレーザーの基本波(CPA-2001, 1 kHz, 800 mW, 776 nm)による自作の OPA システムの出力(640 nm, 180 fs)を溶媒和電子を励起するポンプ光として用い、プローブ光には基本波を用いた。

溶媒和電子の生成には OPA をアンプした残りの基本波によって3倍波を生成し、これをヨウ化物イオンを含む溶液に照射することで、溶媒和電子を生成した。生成パルスとポンプパルスの遅延はおおむね 3ns とした。溶媒には水、

メタノール、エタノールを用いた。図2に文献に見られる溶媒和電子の吸収スペクトル[1]と今回の励起波長との関連を示す。

3. 結果と考察 生成パルスによりヨウ化物イオンから電子が飛び出し、これが 3ns の間に溶媒和されて、基底状態の溶媒和電子が生成する。この溶媒和電子をポンプ光により交差励起し、励起状態の溶媒和電子を生成する。この励起状態の溶媒和電子が基底状態に遷移し、エネルギー緩和していくプロセスでエネルギーを放出する。このエネルギーを溶媒が受け取り、温度

上昇することで音響波が生成する。この音響波の立ち上がり速度を解析することにより、溶媒の温度上昇速度を求めることができる。図3に音響信号の一例を示す。生成パルスが存在しないときにはこの信号は得られないこと、またヨウ化物イオンを含まない純粋な溶媒でも信号が見られないことから、この信号は溶媒和電子に由来するものであると考えた。この信号に対し、溶媒の

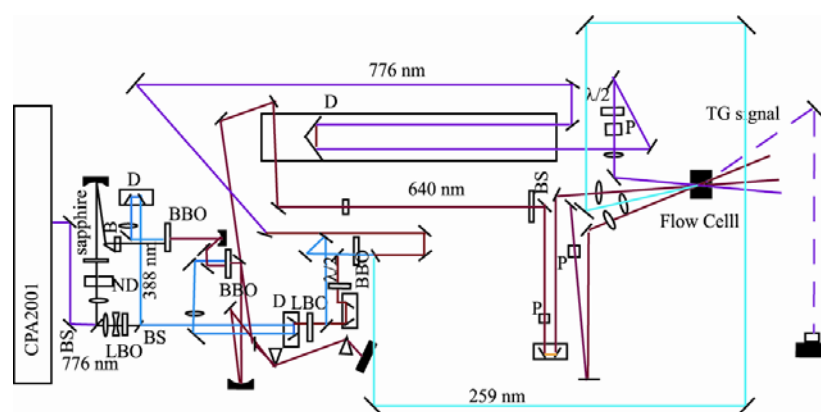


図1 実験装置の概略図。

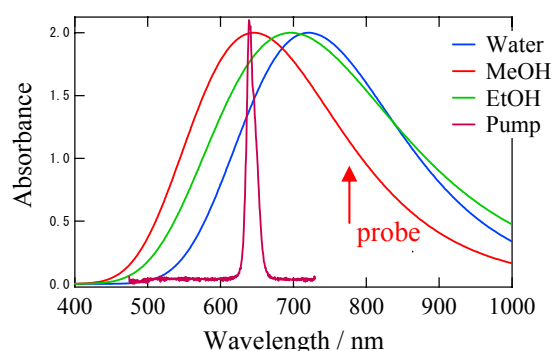


図2 溶媒和電子の吸収スペクトルと励起レーザー波長

温度上昇に伴う屈折率変化のみを考慮した以下の式に基づき解析をおこなった[2]。

$$I_{TG}(t) \propto \left\{ \frac{1}{k_{th} + \omega^2} \left[\left(\frac{k_{th}}{\omega} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-k_{th} t) \right] \right. \\ \left. - \frac{1}{(1/\tau_{temp})^2 + \omega^2} \left[\left(\frac{1}{\omega \tau_{temp}} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-t/\tau_{temp}) \right] \right\}^2$$

ここで、 q , k_{th} , ω , d_a , および τ_{temp} はそれぞれグレーティング格子ベクトル、熱拡散係数、音波の周波数、音波の減衰定数、および溶媒の温度上昇時間である。実験データは図の赤線で示されるように、この式によくフィットした。フィッティングによって得られた τ_{temp} の結果を表 1 に示す。

一方、ポンプ光励起直後には溶媒和電子のスペクトル変化によるポピュレーション信号が見られる。この様子を図 4 に示す。この減衰挙動が指数関数の和でかけると仮定し、装置応答関数とコンヴォリューション積分をとった結果から、表 1 のような時定数が得られた。この結果を過渡吸収法 (TA) による結果[3]と比較すると、今回の測定波長での減衰のほうが一般に遅いことがわかる。これらの信号の寿命と、溶媒の温度上昇時間との関連、またその他の溶媒の結果等については講演で議論する予定である。なおこの研究は、公益信託三菱化学研究奨励基金のサポートによっておこなわれた。

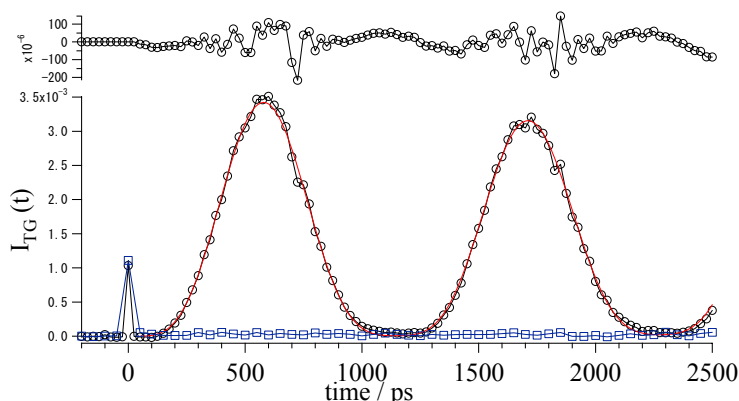


図 3 メタノール中での TG 音響信号の一例。青の四角は生成パルスを入れないときに見られる信号。上図はフィッティングの残差を示す。

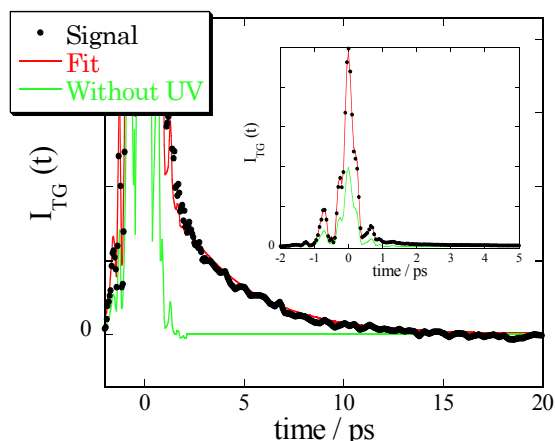


図 4 メタノール中でみられた TG population 信号の一例。

[1]F.-Y. Jou and G. R. Freemann, *J. Phys. Chem.*, **81**, 909 (1977).

[2]L. Genberg, Q. Bao, S. Gracewski, R. J. D. Miller, *Chem. Phys.* **131**, 81 (1989)

[3]P. K. Walhout, J. C. Alfano, Y. Kimura, C. Silva, P. J. Reid, and P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 135 (1995).

表 1 今回の測定により得られた溶媒の温度上昇時間とポピュレーション寿命

	Acoustic	TG population			TA at λ_{pr} [3]		
	τ_{temp} (ps)	$2\tau_1$ (ps)	$2\tau_2$ (ps)	$2\tau_3$ (ps)	λ_{pr} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)
H ₂ O	×	<0.1	0.88	—	720	0.31	2.2
MeOH	16	<0.1	7.2	—	660	0.46	5.4
EtOH	15	<0.1	2.5	24	740	0.62	6.9