

1P065 非平衡水和電子からのフェムト秒時間分解共鳴ラマンスペクトル:プローブ波長依存性

(理研・分子分光研究室) ○水野 操、山口 祥一、田原 太平

【序】 水に高出力の紫外光を照射すると水分子の光イオン化が起こり水中に電子が放出される。これまでのフェムト秒時間分解吸収分光を用いた研究によって、放出された電子はサブピコ秒領域で安定な水和電子を形成することが知られている。しかしながら、吸収分光による水和電子の生成ダイナミクスの研究においては、フェムト秒領域に現れる非平衡水和電子の電子状態の帰属やエネルギー緩和の機構の詳細は依然として明かになっておらず、議論となっている。われわれは先にピコ秒時間分解ラマン測定により、電子周辺の局所水和構造から非常に強い共鳴ラマン散乱が観測されることを発見した¹。以来、ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光をもちいた水和電子の研究を行ってきたが、最近さらに時間領域を進め、水和電子生成のダイナミクスを振動分光の立場から明かにするためにフェムト秒時間分解測定を行っている。これまでに、非平衡状態の水和電子は電子基底状態であることを示す実験結果を得ており、また水和電子の過渡吸収の出現に比べて共鳴ラマン散乱信号の立ち上がりに遅れがあることを見出している²。今回、新たにフェムト秒時間分解共鳴ラマンスペクトルのプローブ波長依存性を観測し、水和電子の平衡化ダイナミクスのさらに詳細な考察を行ったので、これを報告する。

【実験】 フェムト秒時間分解共鳴ラマン測定的光源として、再生増幅したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーをもちいた。ポンプ光として3倍波(波長 267 nm, エネルギー 10 μ J)を純水に照射し、2光子イオン化により水和電子を生成した。時間分解共鳴ラマン散乱のプローブ波長依存性を観測するために、2種類のプローブ波長、レーザー出力の基本波(800 nm, 2 μ J, スペクトル幅 160 cm^{-1})、および基本波により励起した光パラメトリック増幅器のシグナル光の2倍波(600 nm, 0.5 μ J, 350 cm^{-1})、を選択した。ポンプ光とプローブ光の偏光は直線偏光で互いに垂直とした。これらのパルス間の時間応答は約 250 fs であった。また、水和電子の過渡吸収の時間変化は、試料を透過するプローブ光強度を測ることで求めた。

【結果と考察】 図 1 に電子周辺局所水和構造の変角振動領域周辺のフェムト秒時間分解共鳴ラマンスペクトルを示す。図中の各スペクトルは自己吸収補正を行った後、バルクの水に起因するシグナルおよび水和電子の発光シグナルを取り除いた共鳴ラマンシグナルである。プローブ波長 800 nm の共鳴ラマンバンド強度の時間変化と過渡吸収の時間変化を比較することで(図 2)、水和電子の共鳴ラマン散乱は、① 平衡状態の水和電子の生成時間より早く出現するが、② 過渡吸収の出現に比べるとやや遅れて観測される、ことがわかった。これらの結果から、それぞれ、① 非平衡水和電子が基底状態であること、② 光イオン化後ごく初期段階の 800 nm の過渡吸収には $s \rightarrow \text{CB}$ 遷移の寄与が

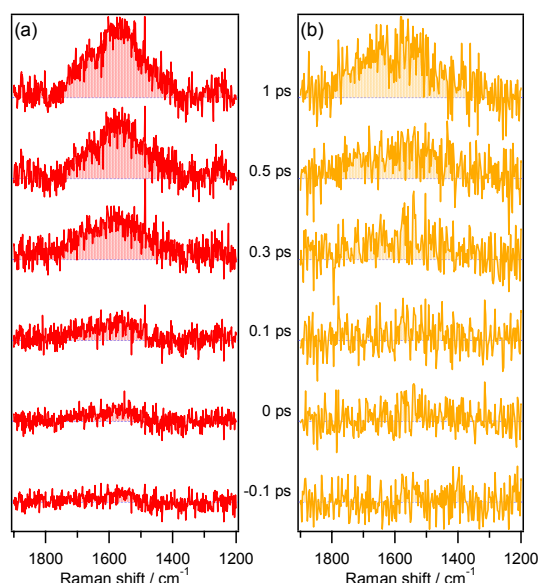


図1 水和電子からのフェムト秒時間分解共鳴ラマンスペクトル。プローブ波長 (a) 800 nm, (b) 600 nm.

あること、を導いた²。

さらに今回は、600 nm の光をプローブ光に用いる短波長条件における共鳴ラマン散乱強度および過渡吸収強度の時間変化を測定し、800 nm プローブの結果と比較した。過渡吸収に関しては、時間分解吸収の報告により、非平衡水和電子の緩和にともなって吸収ピークが近赤外領域から可視領域へシフトすることが知られている。そのため、短波長でプローブした過渡吸収信号の出現は長波長のそれに比べて確かに遅くなった (図 2(a))。一方、今回新たに観測した共鳴ラマン強度の時間変化についても、短波長条件において、長波長条件よりもシグナルの出現が遅くなること

がわかった (図 2(b))。このことは、非平衡水和電子のエネルギー緩和にともない、実効的な共鳴条件が変化していることを示唆している。すなわち、プローブ波長が短いほどラマン共鳴効果の小さい s-CB 遷移の寄与が大きいため、800 nm プローブのラマンの立ち上がりと比較して、600 nm のそれはさらに時間的に遅れるのだと考えられる。われわれの考えを図 3 に整理する。(a) 水和電子生成後ごく初期段階では、非平衡水和電子は高いエネルギーを持つ s 状態であり、その s-CB 状態間のエネルギー差は、平衡水和電子のその半分程度であると考えられるため、800 nm の光でも主として s→CB 遷移が起こり、共鳴ラマン散乱はほとんど観測されない。(b) 非平衡水和電子のエネルギー緩和にともない s-CB エネルギー差が時間と共に増加するため、より高いエネルギーを持つ短波長プローブ条件において、より遅い遅延時間まで CB 状態へ励起される。そのために、プローブ波長が短いほどラマンの立ち上がりが遅くなる。(c) 平衡状態に到達し、CB 状態への遷移は 400 nm 付近の光によって観測される。

以上のように、非平衡状態の吸収スペクトルの高エネルギー側に s→CB 遷移の寄与があり、その遷移エネルギーが時間とともに増加すると考えることで、共鳴ラマンの信号強度が過渡吸収に比べて時間的に遅れて立ち上がることを説明できる。

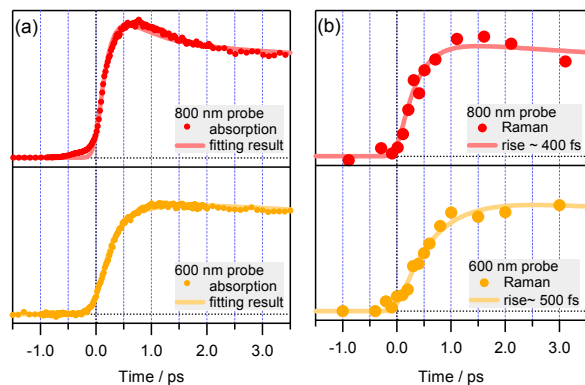


図 2 共鳴ラマンおよび過渡吸収強度の時間変化。
(a) 過渡吸収、(b) 共鳴ラマン。

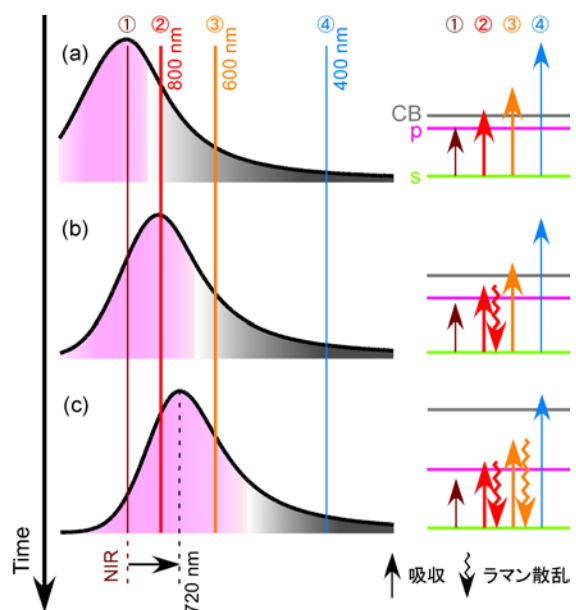


図 3 水和電子の過渡吸収スペクトル時間変化、およびエネルギー緩和過程における電子遷移変化。
(a) 水和電子生成直後の非平衡状態、(b) 非平衡状態、(c) 平衡状態。

【参考文献】

1. M. Mizuno and T. Tahara *JPCA* **2003**, *107*, 2411.; *JPCA* **2001**, *105*, 8823.
2. 水野、山口、田原 日本化学会第 83 春季年会 4J515 (2003); 光化学討論会 1A13 (2003).