

3A01 フェムト秒時間分解マルチプレックス和周波分光法を用いた 気-液界面の超高速分子ダイナミクスの観測

理研・田原分子分光 関口健太郎、山口祥一、田原太平

【はじめに】最近我々は界面にある分子の精密な電子スペクトル測定法としてフェムト秒マルチプレックス和周波分光法を開発し、色素分子の定常電子スペクトルが感度よく得られることを報告した¹。この手法は分子を電子励起する第3のパルスを用いることで時間分解測定へ拡張する事が可能である。界面での高速過程については近年、時間分解第二高調波発生法を用いて Eisenthalらが気液界面におけるクマリンの溶媒和を論じているが、波長を1点に固定した観測方法のために解釈に特殊な工夫が要求されている²。Owrutskyらは同じ手法でオキザジンの光化学について報告しているが、やはり過渡吸収に相当するスペクトルを観測出来ていないことが議論を曖昧にしている³。界面での溶媒和や電子移動、光異性化と言った基礎的な反応を追及していくためには時間分解スペクトルの観測が鍵を握ることは明らかであるが、これまでに観測例は無い。

今回我々は冒頭で述べた拡張の結果フェムト秒時間分解マルチプレックス和周波分光法を開発し、界面電子スペクトルを得る事に初めて成功した。一連の時間分解スペクトルは通常の溶液中で得られた過渡吸収スペクトルと比較可能なS/Nを示しており、界面でのピコ秒、フェムト秒の光反応ダイナミクスをバルク溶液中のものと同じレベルで議論する事が可能になったと言える。

【実験】装置の概略を図1に示す。690 nmのポンプ光(ω_{pump} , $\sim 8 \mu\text{J}$)を気液界面の法線方向から円偏光で入射する。同じスポットに集光された2つのプローブパルス、すなわち狭帯域の ω_1 (800 nm, $10 \mu\text{J}$)と白色光 ω_2 (540-1100 nm, $10 \mu\text{J}$)によって生じる和周波($\omega_1 + \omega_2$)を CCD でマルチチャンネル検出した。 ω_{pump} と ω_1 のクロスコリレーションは350 fsであり、これがこの測定の時間分解能を決めている。得られたSFGスペクトルを標準試料のスペクトルで規格化¹したものを $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル、 ω_{pump} をOn,Offした時のその変化分を $\Delta|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルと呼ぶ。今回は空気/水界面の色素(ローダミン800 (R800))について測定を行った。

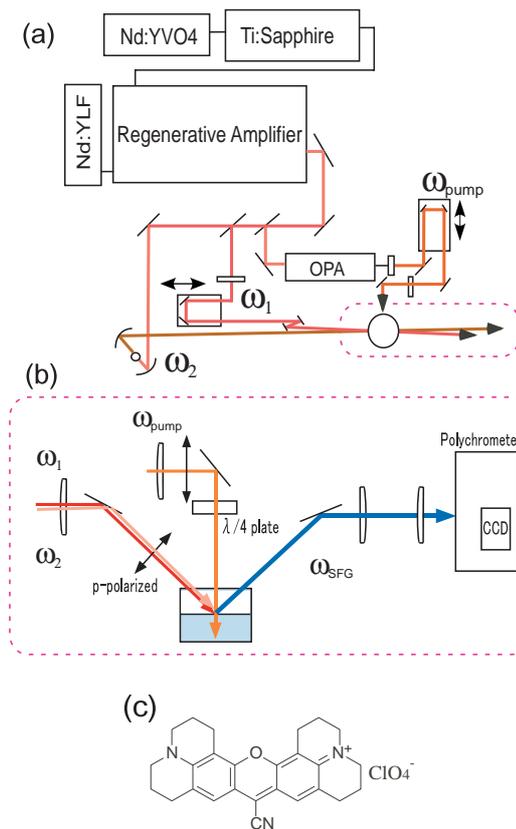


図1.(a)フェムト秒時間分解マルチプレックス和周波分光測定光学配置。(b)サンプルセル周辺の拡大図。(c)ローダミン800の構造式

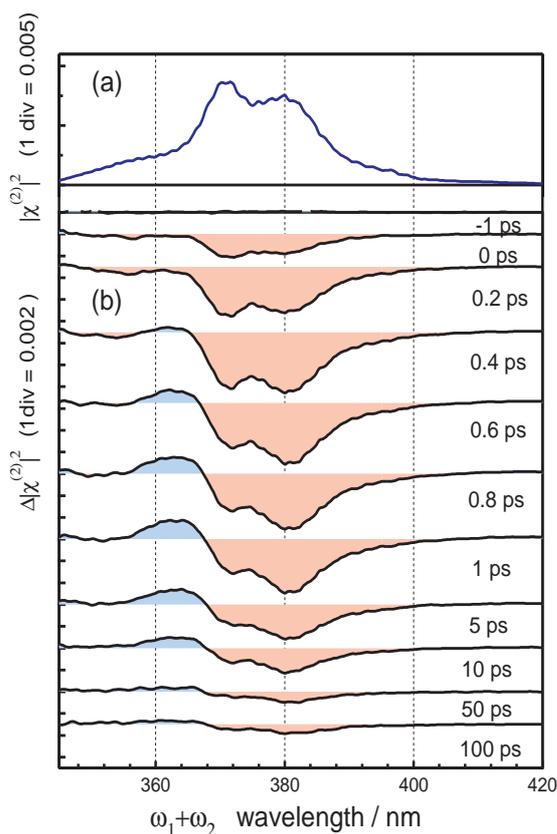


図 2.(a) R800 の空気/水界面における $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル。(b) $\Delta|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル (励起光 On と Off の $|\chi^{(2)}|^2$ の差を図示している。)

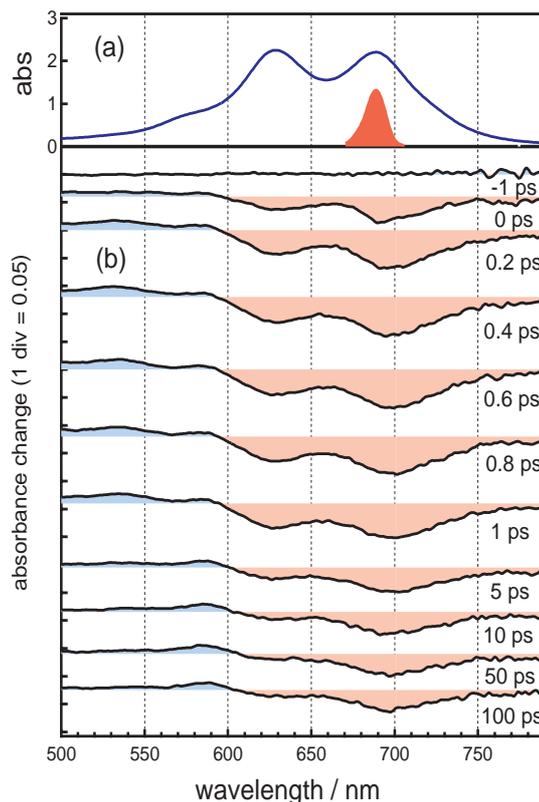


図 3.(a) R800 のバルク飽和水溶液中での定常 UV-vis スペクトル (青) と励起光(690 nm)のスペクトル (赤)。(b) 過渡吸収スペクトル

【結果と解析】図 2 に得られた $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル(a)と、 $\Delta|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル(b)を示す。(b)には測定点のうち 100 ps までを示している。励起直後に負の信号 (赤) が観測され、その時定数 0.4 ps の回復に伴って短波長領域 ($\omega_1 + \omega_2 \sim 360$ nm) で正の信号 (青) が同じ時定数で立ち上がる。その後 100 ps までに大部分は緩和する。遅延時間 1 ns までのデータを解析したところ、信号の時間変化は 3 成分の指数関数 (時定数はそれぞれ 0.4 ps, 8 ps, 0.7 ns) に基づくフィッティングで良く再現されることが分かった。図 3 にはバルク水溶液中での定常 UV-vis スペクトル及び過渡吸収スペクトルを示す。励起直後、600 nm から 750 nm に負の信号、530 nm 付近に正の信号が現れるが、それらは時定数 3 ps で減衰して、それに伴い 590 nm 付近に正の信号が同じ時定数で立ち上がる。1 ns までの測定時間領域で、信号の時間変化は 2 成分の指数関数 (時定数はそれぞれ 3 ps, 0.7 ns) に基づくフィッティングで良く再現されることが分かった。バルクの場合には、界面で見られた中間の時定数 8 ps の成分は見られなかった。それぞれの時定数に対応する光過程と、界面とバルクにおけるダイナミクスの相違について、当日詳細に議論する。

【参考文献】(1) Yamaguchi, S.;Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19079.

(2) Zimdars, D.; Dadap, J.I.; Eisenthal, K.B.;Heinz, T.F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 112.

(3) Steinhurst, D.A.; Baronavski, A.P.;Owrutsky, J.C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3160.