

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間：2021～2025
課題番号：21H04970
研究課題名：化学反応における超高速非断熱ダイナミクスの研究
研究代表者氏名（ローマ字）：鈴木 俊法 (SUZUKI Toshinori)
所属研究機関・部局・職：京都大学・理学研究科・教授
研究者番号：10192618

研究の概要：

分子は電子と原子核から構成され、一般には質量の小さな電子が原子核よりも高速に運動して、化学反応を支配する。しかし、高速高効率な化学反応では電子と原子核の運動が強く結合し、原子核の運動と共に電子状態が突然大きく変わって（非断熱遷移）反応の方向が決まる。非断熱遷移は遷移状態と同様に化学反応ダイナミクスの核心である。本研究では非断熱過程と溶液中での溶媒効果を実験的に解明する。

研究分野：化学反応論

キーワード：化学反応、ダイナミクス、超高速分光、非断熱遷移、光電子分光、極短パルスレーザー

1. 研究開始当初の背景

化学反応をリアルタイムに観測し、そのメカニズムを解明することは我々の夢である。超高速分光の発展により、分子の構造変化を追跡する molecular movie の観測が徐々に可能になりつつあるが、化学反応の原因（なぜ？）を明らかにするためには、反応を支配する電子の運動状態まで追跡する必要がある。水は地球表面の7割、細胞の7割を占めるが、水は分子の極性や水素結合能を持つため、水溶液中の分子の化学反応は他の溶媒の中での反応よりも遙かに複雑で科学的問題の宝庫である。こうした水と分子のダイナミックな相互作用を含めた溶液化学反応の詳細を明らかにすることは、現代化学の最重要課題の一つと言える。そして、界面化学、環境科学、エネルギー変換などの諸分野と密接に関係する。

2. 研究の目的

あらゆる分子・過渡化学種を確実に観測できる極端紫外レーザーを開発し、10 フェムト(10^{-14})秒という極限的時間分解能で化学反応途上の分子に起こる電子状態変化と原子核の量子波束運動をリアルタイムに観測する。特に、研究代表者が開発した液体の超高速光電子分光によって、溶液中の化学反応を液面からの電子放出（光電効果）により追跡することが初めて可能になった。孤立分子と溶媒和分子の化学反応を詳細に比較検討し、非断熱遷移を含む化学反応が溶液中の溶質溶媒相互作用によってどう変化するかを原子論的に明らかにする。

3. 研究の方法

水溶液等の液体試料を直径数十ミクロンの液体流あるいは液膜として光電子分光装置に導入した後、紫外光短パルスで光励起し、その後の電子状態変化と振動運動を極端紫外光短パルス（光子エネルギー20 eV 以上）を用いた超高速光電子分光法で追跡する。最新の光パルス圧縮法を利用して時間分解能10 fs (10^{-14} 秒)を実現し電子と原子核の運動をリアルタイムに追跡する。さらに、時間分解赤外分光により反応途上の分子の振動スペクトルを解析し分子の構造変化をより詳細に明らかにする。実験結果を最新の量子化学計算や原子核運動に対する量子波束計算と比較し、非断熱化学反応の詳細を明らかにする。

4. これまでの成果

直径数十ミクロンの液体流や幅数ミリ・厚さサブミクロンの液膜を真空中に発生する方法や、繰り返し周波数10-100kHzで動作する極端紫外光源等の開発に成功し、有機分子の開環、閉環反応あるいは核酸塩基の超高速非断熱ダイナミクスに関する新たな知見を得ることに成功した。国内外の理論・計算グループと共同研究を行い、実験結果と分子動力学計算や量子化学計算を詳細に比較した論文を発表した。さらに10fsの時間幅を持つ紫外光・極端紫外光源や時間分解赤外分光装置についても計画通りに開発に成功し、本研究の後半3年間で極限的な超高速光電子分光を推進する体制を整えた。光電子分光と赤外分光を有機的に連携した研究を始めている。

5. 今後の計画

1. 実験技術の高度化: 生体分子や希少化学試料の光電子分光実験を容易にするため、真空中に射出された液体流を再循環する送液システムを導入する(既に試験中)。また、極端紫外光源の動作周波数を100 kHz

- 以上にするるとともに、従来直径 15-25 ミクロンであった液体試料を幅と高さが 1mm 以上の液膜にすることで信号強度を飛躍的に増大させる。これらにより短時間により S/N 比の高い実験データの取得を可能にする。
2. 生命科学関連: 核酸塩基の光化学に関する研究をさらに発展させるため、その光物理・光化学過程を 10fs の極短パルスを用いた光電子分光によって追跡すると共に、数十ピコ秒以上の過程については時間分解赤外分光を併用して追跡し、詳細に解明する。溶媒効果を解明するために、H₂O 以外に D₂O や極性非プロトン性溶媒などに溶媒を変更して研究を進める。さらに、チミンダイマーの生成等の光化学を明らかにするため、オリゴマー(多量体)に研究を発展させる。
 3. 大気・界面化学反応: フェノール分子のような両親媒性分子は気液界面に濃縮され、その反応はバルク液体中とは異なる可能性があり、大気中のエアロゾルやその他の界面化学において重要である。液膜を利用した超高速光電子分光で気液界面反応を追跡し、バルク液体中での反応と比較する。
 4. 有機化学関連: エチレンの C=C 二重結合の捻れのような olefin 類の cis-trans 光異性化、シクロヘキサジエンの開環・閉環反応などの基本的有機化学反応を気相・液相で研究する。さらに、溶媒を変えることで起こる溶媒効果(化学反応制御)のメカニズムを実験的、理論的に明らかにする。
 5. 触媒化学: 酸化チタンに代表される光触媒ナノ粒子を含む分散溶液について、初めて超高速光電子分光を適用し、粒子表面で起こる酸化還元反応を追跡する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. “Exploration of gas-liquid interfaces for liquid water and methanol using extreme ultraviolet laser photoemission spectroscopy”,
Yo-ichi Yamamoto, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, and Toshinori Suzuki*
The Journal of Physical Chemistry B **125**, 10514-10526 (2021), DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04765.
2. “Shallow and deep trap states of solvated electrons in methanol and their formation, electronic excitation, and relaxation dynamics”
Jinggang Lan,* Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki,* and Vladimir Rybkin*
Chemical Science, **13**, 3837-3844 (2022), DOI: 10.1039/d1sc06666h.
3. “Ultrafast photoisomerization of ethylene studied using time-resolved extreme ultraviolet photoelectron spectroscopy”
Shutaro Karashima, Alexander Humaniuk, William J. Glover, and Toshinori Suzuki*
The Journal of Physical Chemistry A, **126**, 3873-3879 (2022), DOI: 10.1021/acs.jpca.2c02468.
4. “Charge transfer reactions from I⁻ to polar protic solvents studied using ultrafast extreme ultraviolet photoelectron spectroscopy”
Yo-ichi Yamamoto, Yoshi-Ichi Suzuki, and Toshinori Suzuki*
The Journal of Physical Chemistry Letters, **14**, 1052-1058 (2023), DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c03849.
5. “Formation of long-lived dark states during electronic relaxation of pyrimidine nucleobases studied using extreme ultraviolet time-resolved photoelectron spectroscopy”
Yuta Miura, Yo-ichi Yamamoto, Shutaro Karashima, Natsumi Orimo, Ayano Hara, Kanae Fukuoka, Tatsuya Ishiyama, and Toshinori Suzuki*
Journal of the American Chemical Society, **145**, 3369-3381 (2023), DOI: 10.1021/jacs.2c09803
6. “Ultrafast ring closure reaction of gaseous *cis*-stilbene from S₁(ππ*)”
Shutaro Karashima, Xincheng Miao, Akio Kanayama, Yo-ichi Yamamoto, Junichi Nishitani, Nikita Kavka, Roland Mitric* and Toshinori Suzuki*
Journal of the American Chemical Society, **145**, 3283-3288 (2023), DOI: 10.1021/jacs.2c12266
7. “Ultrafast electronic relaxation in 6-methyluracil and 5-fluorouracil in isolated and aqueous conditions: substituent and solvent effects”
Natsumi Orimo, Yo-ichi Yamamoto, Shutaro Karashima, Alexie Boyer, and Toshinori Suzuki*
The Journal of Physical Chemistry Letters, **14**, 2758-2763 (2023), DOI: 10.1021/acs.jpcclett.3c00195.
8. “Distortion correction of low-energy photoelectron spectra of liquids using spectroscopic data for solvated electrons”
Yo-ichi Yamamoto and Toshinori Suzuki*
The Journal of Physical Chemistry A, **127**, 2440-2452 (2023), DOI: 10.1021/acs.jpca.2c08046.

7. ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka/>