

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分  
平成30年3月6日現在

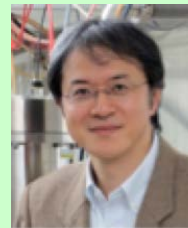
液体の超高速光電子分光による溶液化学反応の研究

Ultrafast Photoelectron Spectroscopy of Solution Chemistry

課題番号：15H05753

鈴木 俊法 (Suzuki Toshinori)

京都大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要

溶液化学、特に水溶液中の溶質の電子状態動力学、酸化還元・電子移動反応をリアルタイムに追跡する新手法として超高速光電子分光を実現する。真空中に射出した直径20ミクロン程度の液体ジェットに紫外光を照射して反応を開始し、その後のダイナミクスを極端紫外レーザー光を用いた光電子分光で追跡し、溶液化学の新しい研究分野を確立する。

研究分野：物理化学

キーワード：超高速光電子分光

1. 研究開始当初の背景

20世紀初頭の量子力学の建設以来、量子力学や統計力学が分子の諸問題に適用され、分子の構造・反応・物性の理解が深まった。しかし、分子が複雑に相互作用する溶液化学は極めて難解であり、21世紀の今日においても、解明は多くの難問に阻まれている。特に、化学反応の解明には溶質と溶媒を一体とした電子状態の理解が必須であるが、溶液全体を量子力学的に正確に取り扱うことは不可能であり、近似計算にも精度の限界がある。溶液化学の分子論的理解を深めるためには、溶液の電子状態を詳細に研究する新しい実験研究が必要である。

溶液の中でも水溶液は特に重要である。水は生命に不可欠であると同時に、水素結合に基づく極めて特異な物性を持つ液体であり、化学的・物理学的に興味深い。水溶液中では、溶質が極性分子である水から強い静電相互作用を受ける他、水素結合による水和殻の秩序構造形成、溶質から水和殻への電子の非局在化、溶質-水和殻間の電子・プロトン移動反応等が起こる。このような多彩な相互作用

を理解するために、溶液の電子状態ダイナミクスを是非とも解明する必要がある。

2. 研究の目的

本基盤研究(S)では、溶液の電子状態動力学を直接調べる新手法として、溶液の超高速光電子分光を開発し、溶液化学の新しい研究に挑戦する。申請者は1999年のJST さきがけ研究以来、液体の超高速光電子分光の開発に挑戦し2010年に成功した。その後、本基盤研究を開始するまでの4年間に、液体の光電子分光に最適な実験装置の開発、観測深さの解明、時間・角度分解分光法の開発などを急ピッチに進め、技術的基礎を固めてきた。本基盤研究(S)では、これらの実績に基づきつつ、革新的な取り組みとして極短紫外極短パルスレーザーによる液体の超高速光電子分光を開拓する。これが実現すれば、溶媒和した分子の高速電子状態変化、酸化還元反応、溶媒和電子の反応をリアルタイムに追跡し、溶液化学に関わる電子状態を全て観測することができる。

### 3. 研究の方法

チタンサファイアレーザーの基本波と倍波によるフィラメンテーション四光波混合を開発し、光子エネルギー9.3 eVまでの sub-20 fs 極短パルス光を発生すると共に、レーザー高次高調波発生と単一次数選択用分光器を開発し、100 eVまでの sub-50 fs 極短紫外光を発生する。波長可変紫外光により真空中の水溶液ジェット（直径 15–25  $\mu\text{m}$ ）を励起して光誘起反応を開始し、極短紫外光で光電子を放出させ、溶媒和分子の化学反応、溶媒和電子の化学反応、光触媒微粒子の電子ダイナミクスなどをフェムト秒の時間分解能でリアルタイムに追跡する。

### 4. これまでの成果

$\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$ 、メタノール、エタノール等のプロトン性極性溶媒に NaI を溶解し、 $\text{I}^-$ から溶媒への光励起電子移動(CTTS)反応を研究した。CTTS は二つの反応中間体を経た断熱的な電子移動反応によって起こり、溶媒和電子の収量は溶媒の応答時間に反比例する電子-ヨウ素間の再結合反応速度によって決まることを突き止めた[1]。次に、熱平衡に達した水和電子を励起電子状態に光励起し、基底状態への超高速内部転換を研究した。水和電子の生成+励起+観測という 3 パルスの光電子分光と光電子角度分布測定を組み合わせた高度な実験を世界で初めて実現し、励起状態の寿命は、1 ps( $10^{-12}$ 秒)以下であり、その緩和過程は非断熱過程であることを明らかにした。[2]。これにより、水和電子に関する過去の過渡吸収分光実験や理論化学計算の再考を促すことになった。

さらに、水和電子から電子を放出させる際の波長によって電子運動エネルギーが変化することを見出し、電子と水の弾性・非弾性電子散乱に関する Monte Carlo 計算による解析を行った。その結果、非弾性散乱の無い場合の水和電子の真の光電子スペクトルを抽出することに成功した [3]。

高次高調波光源を用いた実験では、誘電体多層膜鏡を用いた新光源を開発し、水の価電子の光イオン化における光電子角度異方性を初めて正確に決定するとともに[4]、この装置

を使って、有機化合物の紫外励起後の超高速内部転換過程や光異性化反応の実時間追跡に成功した[5]。

### 5. 今後の計画

放射線による生体細胞のイオン化によって発生する水和電子は、放射線化学・医学に重要であるだけでなく、水と量子力学的溶質の相互作用系としても極めて興味深い。本研究では、高性能な真空紫外レーザーを生かして、光イオン化によって水中に余剰電子を注入し、そのエネルギー緩和過程や生体分子への解離性付着反応をリアルタイムに追跡する。また、溶媒和分子の化学反応、光触媒微粒子の電子ダイナミクスなどを追跡する予定である。

### 6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

[1] “Charge-transfer-to-solvent reactions from  $\text{I}^-$  to water, methanol, and ethanol studied by time-resolved photoelectron spectroscopy of liquids”, H. Okuyama, Y. Suzuki, S. Karashima, and \*T. Suzuki, Journal of Chemical Physics, 145, 074502, 2016.

[2] “Resolving non-adiabatic dynamics of hydrated electrons using ultrafast photoemission anisotropy”, S. Karashima, Y. Yamamoto, and \*T. Suzuki, Physical Review Letters, 116, 137601, 2016.

[3] “Genuine binding energy of the hydrated electron”, D. Luckhaus, Y. Yamamoto, T. Suzuki and \*R. Signorell, Science Advances, 3, e1603224, 2017.

[4] “Angle-resolved photoemission spectroscopy of liquid water at 29.5 eV”, J. Nishitani, C. W. West, and \*T. Suzuki, Structural Dynamics, 4, 044014, 2017.

[5] “Time-resolved photoelectron spectroscopy of polyatomic molecules using 42-nm vacuum ultraviolet laser based on high harmonics generation”, J. Nishitani, C. W. West, C. Higashimura, and \*T. Suzuki, Chemical Physics Letters, 684, 397-401, 2017.

ホームページ:<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka/>