

令和 3 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15503

研究課題名（和文）80 nm極端紫外超短パルスを用いた超高速液体光電子分光による光異性化の研究

研究課題名（英文）A study of photoisomerization using ultrafast photoemission spectroscopy of liquids with ultrashort 80-nm extreme UV pulses

研究代表者

山本 遥一（Yamamoto, Yo-ichi）

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：70837319

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：高次高調波発生法で発生させた極端紫外パルス光源を応用した液体の超高速光電子分光によって、電子の溶媒による散乱の影響を最小限に抑制して、溶媒によって安定化された電子である溶媒和電子の正確なエネルギー分布を観測し、従来の紫外光電子分光の結果から溶媒による散乱の結果を取り除くスペクトル回復法を開発した。また、フィラメンテーション四光波混合を用いて発生した真空紫外パルス光によってメタノール、水中で起こる溶媒和電子の発生、溶媒和、および再結合による消失過程を実時間観測し、原著論文としてその成果を発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

極端紫外および真空紫外域の光子エネルギーの高い光パルスを用いて、液体の光電子分光で常に問題になる電子の非弾性散乱を抑制する、もしくはその効果を取り除く方法論を提案したことは、溶液中で起こる化学反応を、電子エネルギーの観点から、より明確に議論することを可能にし、特に溶液化学の初期過程の解明に寄与する。

研究成果の概要（英文）：Extreme UV pulses generated by high harmonic generation method enables us to measure true photoemission spectra of solvated electrons, which are free from inelastic scattering effect. Using these spectra, we utilized spectral retrieval method, by which inelastic scattering effect can be removed from the spectra observed with UV pulses. We also developed vacuum UV pulses using filamentation four wave mixing to observe the ultrafast generation, solvation, and recombination dynamics of solvated electrons in methanol and water in real time.

研究分野：化学反応ダイナミクス

キーワード：液体の超高速光電子分光 高次高調波発生 フィラメンテーション四光波混合 溶媒和電子

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究開始当初は、液体の超高速光電子分光が開発されてまだ間もなく、電子の溶媒による非弾性散乱の効果や観測深さについてはあいまいであった。光電子の運動エネルギーの相対的な変化や強度の変化を議論することは可能であったが、どうすれば散乱の影響を最小限にできるかは明確ではなかった。

(2) 光源については、気相で一部 9 eV 程度のエネルギーを持った真空紫外光源が応用され始めていたが、液相では、ほとんどが紫外領域のパルス光を利用しており、真空準位から数 eV 程度の安定化エネルギーを持った電子状態しか観測することができなかったため、常に反応の一部分しか観測することができなかった。

(3) 液体の光電子分光では、試料を液体マイクロジェットと呼ばれる直径 25 μm の液体流として導入する方法のみが用いられていた。

2. 研究の目的

溶液中の分子の光異性化反応を始状態から終状態に至るまで、すべて観測し、その機構を明らかにする方法論を確立することを目的とした。

そのために、当時用いられていた紫外パルスよりも高光子エネルギーのパルス光源として 80 nm (15.5 eV) の極端紫外光を、光電子放出を引き起こす検出光として用いることとした。

また、極端紫外光源は一般に強度が弱く、得られる信号も極端に微弱であることが予想されたため、液体試料の導入方法を液体マイクロジェットから液体シートへと変更することで、液体と光源の相互作用領域を増大させ、信号量を確保することとした。

3. 研究の方法

(1) 当初の計画では、80 nm パルス光源を開発する予定であったが、研究を進めていくうちに、この光子エネルギーでは、溶媒による非弾性散乱の影響が未だ大きいことが明らかになったため、より高光子エネルギーの光源として、高次高調波である 21.7~30 eV のパルス光を検出光として超高速光電子分光による研究を進めた。

(2) 10 eV 以下のエネルギーを持つ真空紫外光パルス反応開始の励起光として用いる実験も行った。これらの実験では、検出光は従来から使用してきた紫外パルス光であったが、方法(1)に示した高調波の実験の結果から開発されたスペクトル回復法を応用することで、光電子スペクトルに対する非弾性散乱の影響を可能な限り取り除いたうえで、実験結果の解析を行った。

4. 研究成果

(1) 高次高調波発生による溶媒和電子スペクトルの観測

まず、80 nm 真空紫外光パルス光源開発の前に、既に利用可能であった高次高調波発生法を用いて試験的に実験を行った。高次高調波発生法によって発生する真空・および極端紫外光は微弱であることが予想されたが、実際に測定を行ってみると、同手法で発生する光電子は非常に多く、発生した光電子間のクーロン反発が無視できないほどであることがわかった。このような結果は、発生する光パルスは確かに微弱であるが光子エネルギーが大きいため、多光子吸収現象が必要である紫外光電子分光と比べてより弱い強度で多数の光電子が発生することに起因すると理解できる。また、当初の計画では実験装置の空間的な制約もあり実現が困難であったこともあり、当初の予定を変更し、既に利用可能な高次高調波発生法を用いた光電子分光法を用いて研究を進めることとした。

これまでの液体の紫外光電子分光法でもすでに研究例があり[1]、取り扱いも容易である、よう化物負イオン I⁻からの電荷移動反応の系で実験を行った。この系では紫外光である 226 nm の光を照射することで I⁻の電荷分離を引き起こされ最終的に電子が周囲の水分子によって安定化された水和電子と呼ばれる化学種が生成する。過去の研究で、紫外光を用いて観測された水和電子のスペクトルは散乱の影響によって歪められていることが明らかになってきたが[2]、その真のスペクトル形状や束縛エネルギーは明らかではなかった。また、より高い光子エネルギーの光を用いることで、このような散乱の影響は減少すると予想されており、どの程度の光子エネルギーがあれば散乱の影響を抑制するのに十分であるかは検証すべき課題であった。

図1(上)は27.9 eVの極端紫外光を検出光として測定した水和電子のスペクトルである。光電子運動エネルギー(PKE)17 eV付近に現れる水由来の定常的な信号は上記のように電子間反発が起こるほど強いが、過渡的な信号はその5桁ほど小さく、信号は微弱である。27.9 eVではほぼガウス関数で表すことができるような対称なスペクトルとなっており、その正確な束縛エネルギーが3.76 eVであると推定された。また、同様にメタノール、エタノール中の溶媒和電子についても実験を行い、それぞれの束縛エネルギーが3.35 eV, 3.21 eVであると推定した。

また、図1(下)に示すように15.5 eVパルスでは散乱の影響を受けてスペクトルが歪み非対称になっている。この結果から、液体の光電子分光で散乱の影響を抑制するには発生する光電子の運動エネルギーが12 eV以上は必要であることが判明した。一方で、光子エネルギーが大きいとそれだけ様々な電子状態をイオン化することができ、発生する背景信号も増加することから、最終的に27.9 eVではなく、21.7 eVの光パルスを用いて背景信号を最小限に抑えつつ、散乱の影響も最小限にする方針を立てた。21.7 eVのパルス光を利用した液相反応の研究は現在進行中である。

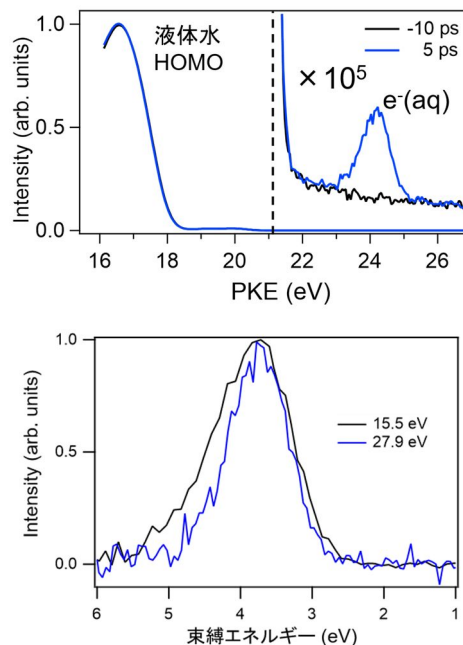


図1.(上) 27.9 eVの光パルスで測定された水和電子の信号。(下) 15.5, 27.9 eVで測定した水和電子のスペクトルの比較。束縛エネルギーは光子エネルギーからPKEを引いたもの。

(2) スペクトル回復法の提案

微弱な過渡種の信号を十分な信号/雑音比で測定するためには、長時間の積算が必要となるため、(1)の実験では最終生成物のみ絞って実験を行った。一方、反応ダイナミクスを研究するには多数の反応時間での測定が必要であるため、場合によっては測定に非現実的な時間が必要な場合も出てくる。その点では、紫外光を用いた光電子分光は、スペクトルは散乱の影響で大きく歪められているものの、定常的な背景信号と過渡種の信号量が大きく変わらないため、高い信号/雑音比のデータが比較的短時間で得られ、有利である。そこで、(1)の結果を利用して紫外光で得られたスペクトルから散乱の影響を取り除く方法論を提案した。概念図を図2に示した。極端紫外光で得られた水和電子の光電子スペクトルを散乱の影響がない真のスペクトル(G)であるとすると、紫外光で得られたスペクトル(g)はこの真のスペクトルが散乱に対応する一次変換を受けた結果であると解釈することができる。このような G - g 一次変換は散乱前の光電子運動エネルギー i に依存するので、種々の紫外光子エネルギーで測定された水和電子スペクトル g_i と真のスペクトル G_i を比較することで、この一次変換の組を見出すことができる。液相中の任意の散乱前のスペクトルを G_i の和として表すと、求めた一次変換によって g_i の和として散乱後のスペクトルが得られる。逆に、紫外光で観測された信号 g_i の和として表せば、逆変換によって散乱前のスペクトルを G_i の和として復元できる。これが、スペクトル回復法である。(1)(2)の成果をまとめ、Science Advancesにおいて報告した。成果(3)(4)は、観測光に紫外光パルスを用いており、スペクトル回復法を応用した研究例である。

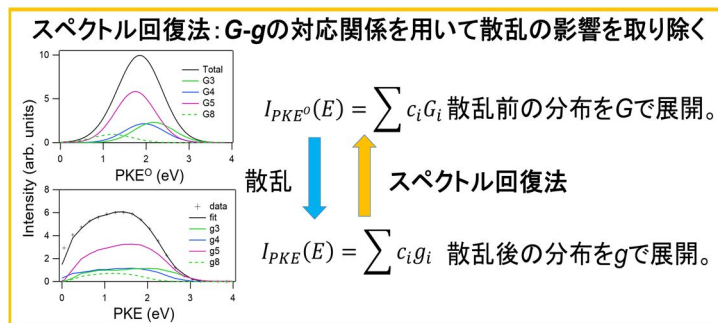


図2. スペクトル回復法の概念図。

(3) メタノールの光イオン化による溶媒和電子の生成と溶媒応答

電子注入に対する溶媒応答は、溶質である電子が核の運動の自由度を持たないために、溶媒和ダイナミクスを明らかにするうえで本質的な知見を与える。ここでは、液体メタノールに 133 nm の真空紫外パルス照射し電離させ、生じた電荷に対して溶媒が応答することで溶媒和電子が生成・安定化する様子を紫外光パルスを検出光として観測した。パルス照射によって励起された分子のうち 14-28 % 程度が溶媒和電子を生成した。生成した溶媒和電子の束縛エネルギーは図 3 に示すように時間とともに溶媒和によって安定化し、その推移は 2, 30 ps の二つの時定数の双指数関数で表されることが明らかになった。これらの時定数は水の場合に得られている 0.2, 1 ps と比べて 10 倍ほど大きくメタノール中では溶媒和の際に大きな構造変化が必要であることを示している。さらに束縛エネルギースペクトルの時間変化を詳細に検討した結果、中心値が 15, 50 ps の指数関数で推移する二つのガウシアンで表すことができることを見出した。この結果は、平衡状態にあるメタノール溶媒中に大別して二つの電子捕獲サイトが存在することを示唆した。これらの電子捕獲サイトはそれぞれメタノール中の一次元的な水素結合ネットワーク欠陥中の OH 基に捕獲された不完全な溶媒和構造と周囲を 4 つ以上の OH 基に囲まれた完全な溶媒和構造に対応すると推測された。さらに、両ピークの強度推移から、二つの電子捕獲サイト間で占有数が 25 ps の時定数で移動することが明らかになった。この結果は分子全体の回転を伴う運動によって溶媒和に参加する OH 基の数が増加することに対応していると考えられる。これらの結果を The Journal of Chemical Physics に投稿した。

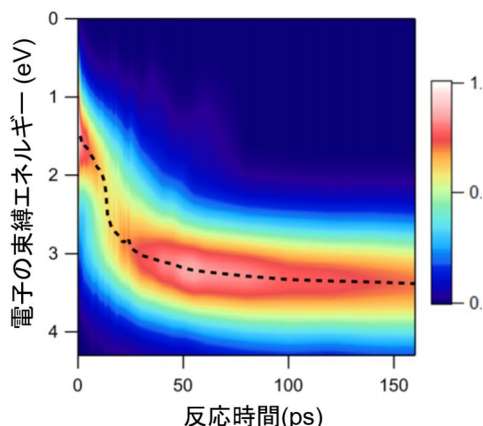


図 3. メタノールの溶媒和を表す光電子スペクトルの変化。

(4) 水の分解反応の研究

水の分解反応は古くから研究されており、水を電子パルスもしくは光パルスでイオン化することで最終的に水和電子、OH ラジカル、 H_3O^+ が生成することが知られている。興味深いことに、このような反応は水を直接イオン化できない小さな光子エネルギーによる電子励起によっても進行する[4]。ここでは、フィラメンテーション四光波混合によって発生した 7.7, 9.3 eV の真空紫外パルスによる一光子励起、5.5 eV の紫外パルスの二光子励起によって、それぞれ異なる電子励起状態に水を励起し、水和電子の生成、溶媒和、再結合のダイナミクスを液体の超高速光電子分光で研究した。図 4 に示すように、溶媒和ダイナミクスは励起エネルギーにほとんど依存せず、いずれも 0.2 ps, 1 ps の二つの時定数で表すことができた。この結果は、溶媒の応答が支配的であり、発生機構に依存しないことを意味している。一方で、電子と OH ラジカルもしくは H_3O^+ との再結合によっておこる信号強度の減衰は、励起エネルギーに大きく依存し、励起エネルギーが大きいほど再結合が起こりにくいことがわかった。このような傾向は親分子と水和電子の発生位置の距離の増加によるものであると考えられる。励起エネルギーが大きいほど励起状態の電子波動関数が空間的に広がっており、より遠くに電子を射出することが可能となる。また、これまで主流な研究手法である過渡吸収分光では実験上の問題で観測が困難であった 0~5 ps の範囲で有意に再結合が起こっていることが明らかになり、電子の生存確率はこれまでに知られていたものよりも低いことを示した。また、歴史的に水の分解反応の研究に用いられてきた NO_3^- による電子捕獲反応についても研究を行い、水の励起状態の消光が主な反応経路であることを明らかにした。これらの結果は The Journal of Physical Chemistry Letters に投稿した。

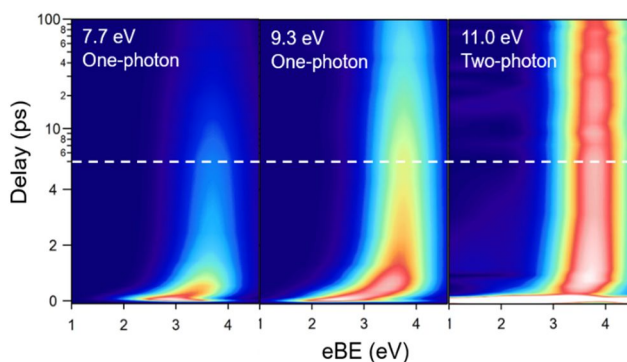


図 4. 様々な励起エネルギーで測定した水和電子の生成過程。

参考文獻：[1]Okuyama et al., *J. Chem. Phys.* **145**, 074502 (2016) [2]Y. Yamamoto et al., *J. Phys. Chem. A* **120**, 1153-1159 (2016) [3]D. M. Bartels and R.A. Crowell, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3349 (2000)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ayano Hara, Yo-ichi Yamamoto, and Toshinori Suzuki	4. 巻 151
2. 論文標題 Solvated electron formation from the conduction band of liquid methanol: Transformation from a shallow to deep trap state	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5116818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Junichi Nishitani, Yo-ichi Yamamoto, Christopher W. West, Shutaro Karashima and Toshinori Suzuki	4. 巻 5
2. 論文標題 Binding energy of solvated electrons and retrieval of true UV photoelectron spectra of liquids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaaw6896
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.aaw6896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yo-ichi Yamamoto, and Toshinori Suzuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Ultrafast dynamics of water radiolysis: hydrated electron formation, solvation, recombination, and scavenging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5510
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.0c01468	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山本 遥一, 西谷 純一, 唐島 秀太郎, 鈴木 俊法
2. 発表標題 溶媒和電子の束縛エネルギーの決定とスペクトル回復法の開発
3. 学会等名 原子衝突学会第44回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 遥一, 西谷 純一, 唐島 秀太郎, 鈴木 俊法
2. 発表標題 液体の超高速光電子分光とスペクトル回復法による溶媒和電子の束縛エネルギーと非断熱遷移の研究
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Ultrafast Dynamics of Water Radiolysis
3. 学会等名 第36回化学反応討論会(国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院理学研究科化学専攻物理科学研究室 http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------