

令和 6 年 4 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14646

研究課題名（和文）極端紫外レーザー光電子分光による気液界面に特異的な反応の起源の探索

研究課題名（英文）Exploration of origin of specific reactions at the air/liquid interfaces studied by extreme UV photoemission spectroscopy

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） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：液体の極端紫外レーザー光電子分光を発展させることで、気液界面の分子の電子状態や構造について研究する方法論を確立した。技術的には、極端紫外レーザー光源の高光子エネルギー化と液膜ジェット法の導入を行い、溶液中のカチオンまでも観測可能とした。また、分子動力学計算との比較によって、観測される界面現象の起源を探索し、同時に理論モデルの検証を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた研究成果は気液界面における分子の構造や電子状態を観測する新奇な手法であり、従来の手法とは異なる側面を検出することができる。本手法の確立によって、エアロゾルや、海洋表面のような地球上のありふれた反応場における分子の状態に関する研究が、より多角的に行うことが可能となった。また、得られた結果は、気液界面の分子に対する理論的モデルやその理解にも波及した。

研究成果の概要（英文）：By developing extreme ultraviolet laser photoelectron spectroscopy of liquids, we have established a methodology for studying the electronic states and structures of molecules at gas-liquid interfaces. Technically, we increased the photon energy of the extreme ultraviolet laser light source and introduced a liquid film jet method, making it possible to observe even cations in solution. Furthermore, by comparing with molecular dynamics calculations, we explored the origin of the observed interfacial phenomena and at the same time verified the theoretical model.

研究分野：化学反応ダイナミクス

キーワード：極端紫外光電子分光 気液界面 液膜ジェット

1. 研究開始当初の背景

地球上で起こる多くの化学反応は海洋表面やエアロゾル表面といった気液界面で起こることが知られているが、気相や液相バルクとは異なる反応を示す例が報告されており興味深い。例えば、フェノール水溶液の気液界面では電荷分離反応がバルク溶液に比べて1万倍高速に起こることが報告されている。このような反応速度の変化は気液界面の特異な水和構造による溶液の電子構造の変化によるものと予想されており、気液界面での電子構造を調べることは反応の予測・理解のために重要である。また、気液界面におけるイオンの深さ方向の分布の差異に起因した電気二重層の形成は静電的相互作用によって周辺の溶媒、溶質分子の配向や分布に影響を与えるため、気液界面での反応を理解するために重要である。一般に、イオンは界面では鏡像電荷を感じるために界面から退けられると考えられてきたが、液相の理論計算の発展、および表面敏感な実験手法の開発によって、I-のような分極率の大きなイオンは気液界面ではバルク以上の濃度で分布することが明らかになってきており、気液界面の電荷分布は界面近傍の物理的にも興味深い話題の一つとなっている。

2. 研究の目的

本研究では、地球上で起こる化学反応で特に重要な、気液界面における溶液の電子構造、および電荷分布を実験的に観測する方法論を確立し、気液界面の化学の理解に寄与することを目的とした。電子構造を調べる手法として、あらゆる電子状態を検出可能で、かつその電子エネルギーを単一の真空準位を基準に議論できる液体の光電子分光法が好適である。液体の光電子分光法は、直径 20 μm 程度の液体流、液体ジェットを真空中に導入し、照射によって光電効果で放出された光電子の運動エネルギーを測定する。同手法は、溶液中から真空中へと脱出した電子を観測するため、観測深さがおよそ 1 nm 程度に限られており、界面近傍の溶液の電子構造を反映する。

3. 研究の方法

光電子分光装置の改良によって従来よりもより広い範囲の化学種にアクセスを可能とし、気液界面に集積する性質の両親媒性物質等の溶液を対象に測定を行う。得られた結果は共同研究者の分子動力学計算の結果と照らし合わせ、その解釈を行う。

4. 研究成果

装置開発においては、当初はエネルギー分解能の改善を掲げていたが、比較的幅が広い液体のスペクトル観測においてはその優先度はあまり高くないため、光子エネルギーの増加とそれに伴う光強度の低下を補う、信号強度の増加に注力した。信号強度を増加させるにあたって、従来の直径わずか 10~20 μm の液体ジェットを用いた測定では、レーザーの集光径 (>100 μm) と比較すると小さいために、微弱な極端紫外レーザー光を完全に活用できない問題に着目した。この問題は、光子エネルギーを増加させると光強度が低下するため本研究では解決すべき重要な問題であった。本研究では、二つの液体ジェットを真空中で衝突させる(液液衝突)ことで発生する液膜ジェットを開発し、この問題の解決を試みた。

(1) 液膜ジェット発生デバイスの開発

図1(a)は開発した液膜ジェット発生デバイスの図面である。Si 基盤にエッチングすることで 20~100 μm の溝を彫り、平坦な Si 基盤と張り合わせることでマイクロ流路を作製した。従来の独立した2本の液体ジェットを衝突させる方法では、真空中で液体ジェットの相対位置がわずかにずれると液膜が崩壊する欠点があったが、本デバイスは一つのデバイス内に2本の左右対称な流路を作製し、相対的な位置を固定することで、安定に液膜ジェットを発生できる設計である。作成したデバイスは図1(b)のような外観であり、上部にある小さな孔から溶液を注入することで、下部から液膜ジェットを生成する。この装置を使って発生させた液膜ジェットが図1(c)である。液膜ジェットの概形は CCD カメラによる観察、厚さは干渉法・吸光法によってそれぞれ評価し、縦 1.5 mm、横 0.5 mm、厚さ 0.7 μm であった。これはレーザーの集

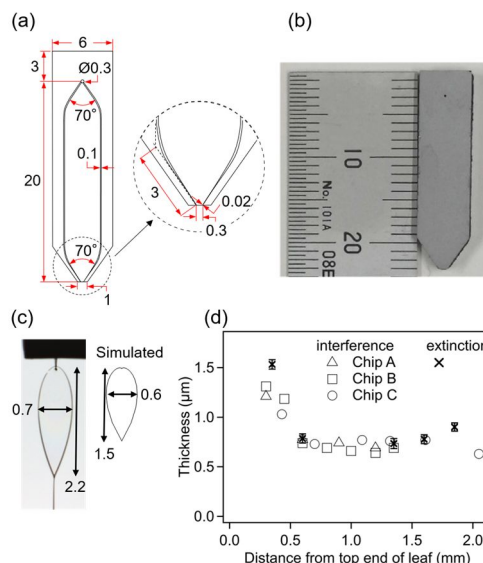


図1. 開発した液膜ジェット発生デバイスと得られた液膜
図(a - c)の数値の単位は mm

光径よりも十分に大きい。図 1 (d) は液膜の厚さの位置による変化を測定したもので、液体ジェットが衝突した地点 (0 mm) から液膜が広がるにつれて徐々に薄くなっていき、再び二つの液体ジェットが合流し始める 2 mm 付近に向けてまた厚くなる様子が観測され、二つの分光法による評価結果は互いによく一致した。また、干渉法については、3 つの異なる個体 A、B、C について測定した結果であるが、互いに良く重なっており、デバイスの個体差は小さいことがわかる。また、発生させた液膜ジェットは真空中で 8 時間以上安定に持続することが確認できた。

開発したデバイスを用いて液体水の光電子分光を行った結果が図 2 である。測定の幾何配置は図 2 (a) に示す通りである。レーザー光の進行方向と電子の検出方向は直交しており、液膜を回転させることで、液膜に対するレーザー光入射角を変えて測定した。図 2 (b) は得られた水の光電子スペクトルである。横軸は上に観測された電子の運動エネルギー (eKE)、下に観測に用いた光子エネルギーと eKE の差として定義される電子束縛エネルギー (eBE) を示してある。黒で示した液体ジェットの結果と同様に、主に 3 つの電子バンド (1b₁、3a₁、1b₂) が観測された。液膜ジェットでは真空中に導入する液体の量が従来の 2 倍以上になるため、液体試料から蒸発した水分子と、光電子の間で起こる非弾性散乱の影響が大きい可能性があったが、実際はその影響は大きくなかった。信号強度は入射角に依存し、30 度付近で最大となった。このとき、得られる信号強度は黒で示した液体ジェットの場合と比較して、10 倍程度になった。この変化の大きさは、液体ジェットを液膜ジェットに変えたことで期待されるレーザー光との幾何的相互作用断面積の変化とよく対応している。以上の成果は、Bulletin of the Chemical Society of Japan 誌にて発表し、BCSJ Award を受賞した。

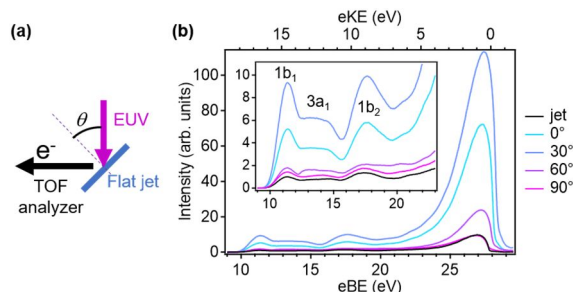


図 2 . 液膜ジェットおよび液体ジェットで測定した光電子スペクトルの比較

(2) 極端紫外光源の高光子エネルギー化

本研究では従来の 30 eV 以下の極端紫外光から最大で 56.5 eV まで光子エネルギーを増加させた。極端紫外光は貴ガスセル中にチタンサファイアレーザーの出力を集光することで高次高調波発生を引き起こし、発生する多次数の極端紫外光から単一次数の光を抽出したものを実験に用いる。効率よく高光子エネルギーの出力を得るため、極端紫外光発生に用いる入力光を従来の 2 倍波 (400 nm) 励起から基本波 (800 nm) 励起へと変更した。さらに、高調波の単色化を実現するため、分光に用いる回折格子を 150 grooves/mm から 500 grooves/mm のものへと変更した。その結果、高光子エネルギーかつ、先述の液膜ジェットと組み合わせれば十分な信号強度を確保できる極端紫外光源が開発できた。図 3 は NaCl 水溶液の光電子スペクトルであるが、NaCl 濃度の増加とともに水の 0(2s) 軌道に対応する 2a₁ バンドの近傍に Na⁺(2p) に対応するバンドが現れるのがわかる。このように、光源の高光子エネルギー化によって従来の手法では見ることはできなかった化学種や電子状態にアクセスすることが可能となった。同様の観測は放射光施設を用いた X 線光電子分光でも可能だが、本研究では 5 kHz 以上の高繰り返しレーザーを用いているため、より短時間に高精度のスペクトルを得ることができ、例えばスペクトルの溶質濃度、pH 等のパラメータを少しずつ変化させるような実験で優位である。

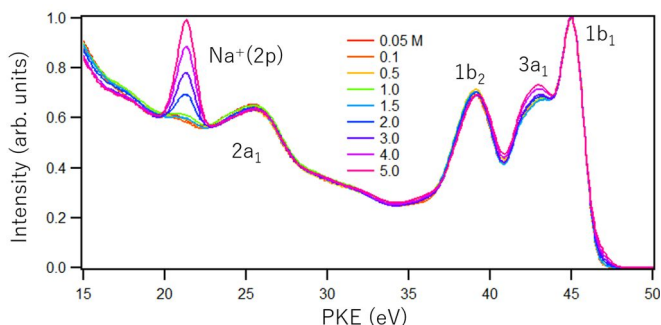


図 3 . 56.5 eV 極端紫外レーザーで測定した NaCl 水溶液の光電子スペクトル

以上のような装置を用いて、フェノールに代表される両親媒性芳香族分子の水溶液に対して実験を行った結果について、現在、理論化学者との共同研究として分子動力学計算の結果と比較し、その解釈を検討しているところである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamamoto, Y.-I.; Yano, H.; Karashima, S.; Uenishi, R.; Orimo, N.; Nishitani, J.; Suzuki, T.	4. 巻 96
2. 論文標題 Extreme Ultraviolet Laser Photoelectron Spectroscopy of Flat Liquid Jet Generated Using Microfluidic Device	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 938-942
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20230151	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 Yamamoto, Y.-I.; Suzuki, T.	4. 巻 127
2. 論文標題 Distortion Correction of Low-Energy Photoelectron Spectra of Liquids Using Spectroscopic Data for Solvated Electrons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2440-2452
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.2c08046	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 Shutaro Karashima; Yoshi-Ichi Suzuki; Yo-ichi Yamamoto; Toshinori Suzuki	4. 巻 97
2. 論文標題 Charge transfer reaction at gas-liquid interface of aqueous tetrabutylammonium iodide solution: influence of ions on dynamical response of solvent	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/bulcsj/uoad012	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 Yo-ichi Yamamoto and Toshinori Suzuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Ultrafast Geminate Recombination Facilitated by Hydrogen Atom Transfer in Charge Transfer Reactions from Hydroxide and Methoxide Ions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 10463-10468
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.3c02815	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 Jinggang Lan, Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki, and Vladimir Rybkin	4. 巻 13
2. 論文標題 Shallow and deep trap states of solvated electrons in methanol and their formation, electronic excitation, and relaxation dynamics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3837-3844
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc06666h	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 該当する

1. 著者名 Yo-ichi Yamamoto, Yoshi-Ichi Suzuki, and Toshinori Suzuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Charge Transfer Reactions from I- to Polar Protic Solvents Studied Using Ultrafast Extreme Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1052-1058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c03849	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 Yuta Miura, Yo-ichi Yamamoto, Shutaro Karashima, Natsumi Orimo, Ayano Hara, Kanae Fukuoka, Tatsuya Ishiyama, and Toshinori Suzuki	4. 巻 145
2. 論文標題 Formation of Long-Lived Dark States during Electronic Relaxation of Pyrimidine Nucleobases Studied Using Extreme Ultraviolet Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3369-3381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c09803	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 Natsumi Orimo, Yo-ichi Yamamoto, Shutaro Karashima, Alexie Boyer, and Toshinori Suzuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Ultrafast Electronic Relaxation in 6-Methyluracil and 5-Fluorouracil in Isolated and Aqueous Conditions: Substituent and Solvent Effects	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2758-2763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00195	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 Yo-ichi Yamamoto and Toshinori Suzuki	4. 巻 127
2. 論文標題 Distortion Correction of Low-Energy Photoelectron Spectra of Liquids Using Spectroscopic Data for Solvated Electrons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2440-2452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c08046	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11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 唐島秀太郎; Miao Xincheng; 金山明夫; 山本遥一; 西谷純一; Kavka Nikita; Mitric Roland; 鈴木俊法
2. 発表標題 シス スチルベン分子の超高速光閉環反応
3. 学会等名 第17回 分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 唐島秀太郎; 鈴木喜一; 山本遥一; 鈴木俊法
2. 発表標題 Tetrabutylammonium Iodide水溶液の気液界面における電荷移動反応
3. 学会等名 第17回 分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古賀大輝; 山本遥一; Alexie Boyer; 唐島秀太郎; 鈴木俊法
2. 発表標題 極端紫外光電子分光による気液界面近傍の電子状態の研究
3. 学会等名 第17回 分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本遥一; 鈴木俊法
2. 発表標題 OH-, CH3O-からの溶媒和電子の生成および再結合過程の超高速光電子分光
3. 学会等名 第17回 分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yo-ichi Yamamoto; Yoshi-Ichi Suzuki; Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Charge transfer reactions from I- to polar protic solvents studied using ultrafast extreme ultraviolet photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Matsumi Orimo; Yo-ichi Yamamoto; Shutaro Karashima; Alexie Boyer; Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Formation of dark states during electronic relaxation of pyrimidine bases studied using EUV time-resolved photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shutaro Karashima; Xincheng Miao; Akio Kanayama; Yo-ichi Yamamoto; Junichi Nishitani; Nikita Kavka; Roland Mitric; Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Ultrafast ring closure reaction of gaseous cis-stilbene
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yo-ichi Yamamoto, Yano Hiroto, Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Electron inelastic scattering in liquids and spectral retrieval method for UV photoemission spectroscopy
3. 学会等名 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Lang Jinggang, 山本遥一、鈴木俊法、Rybkin Vladimir V.
2. 発表標題 メタノール中の溶媒和電子生成における複数のトラップ状態
3. 学会等名 第16回 分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本遥一、鈴木俊法
2. 発表標題 溶媒和電子の超高速光電子分光とスペクトル回復法の開発
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 YAMAMOTO, Yo-ichi, SUZUKI, Yoshi-Ichi, SUZUKI, Toshinori
2. 発表標題 Charge Transfer Reactions from I ⁻ to Polar Protic Solvents Studied Using Ultrafast Extreme Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
3. 学会等名 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学物理化学研究室ホームページ
<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
---------	---------