

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24245004

研究課題名(和文)水和電子の電子構造と化学反応

研究課題名(英文)Electronic structure and chemical reaction of the hydrated electron

研究代表者

鈴木 俊法 (SUZUKI, Toshinori)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10192618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,700,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中での化学過程を電子レベルで理解するために、液体の超高速光電子分光を開発し水和電子の研究に適用した。液体を細いキャピラリーから真空中に放出し、フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ法を行い、発生した光電子の運動エネルギー分布を飛行時間型エネルギー分析器で測定する方法を開発した。光電子の運動エネルギーだけでなく角度分布も測定する方法論を世界で初めて実現した。水和電子は角度異方性を示さないが、電子を与える側の溶質の局在励起状態は光電子放出に異方性を示した。溶質は液体表面に濃縮されているが、水和電子は液面で無くバルク溶液側に生成されることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We developed ultrafast photoelectron spectroscopy to study chemical reactions in aqueous solutions. A liquid is discharged from a fused-silica capillary into a vacuum chamber and illuminated with the pump and probe femtosecond pulses. The pump pulse induces photochemical/photophysical dynamics and the probe pulse interrogates them by photoemission. We have studied the charge transfer to solvent reactions in water and found that photoemission from a hydrated electron is isotropic. Our analysis revealed that the solutes are hydrophobic and have enhanced concentration at the surface and they exhibit anisotropic photoemission; however, electron transfer occurs from these solutes to the bulk side of solution, so that the hydrated electrons are created with almost complete hydration shell. This makes photoemission from hydrated electrons isotropic owing to electron scattering with water molecules.

研究分野：物理化学

キーワード：化学物理 原子・分子物理

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などの物理学理論が分子の諸問題に応用され、分子の構造・反応・物性の理解が格段に深まった。しかし、孤立分子や周期境界条件を持つ固体とは異なり、disorderの激しい溶液は遙かに問題が複雑であり、研究は多くの難問に阻まれている。物質輸送、界面の構造、タンパクの揺らぎなど基底電子状態の事象の多くに関しては、分子動力学(MD)計算(原子間ポテンシャルを仮定した古典力学計算)が適用できるが、化学反応には電子状態の量子力学的記述が不可欠である。現状では溶液全体を量子力学で正確に取り扱うことは不可能なため、量子力学と分子動力学を組み合わせた計算がなされているが、異なる計算手法が異なる結果を生むなど、研究は黎明期にある。

2. 研究の目的

申請者が世界に先駆けて成功した「液体の超高速光電子分光」を飛躍的に発展させ、化学の中心課題である溶液化学のダイナミクスを電子状態の観点から徹底的に解明する。電子・原子・分子の電子状態を詳細に観測できる光電子分光を、溶質-溶媒の電子的相互作用が激しい溶液に適用し、電子移動や化学反応に溶媒(特に水)がどのように本質的な役割を果たしているか化学反応の時間スケール(フェムト秒)で詳細に明らかにする。このような研究は、遺伝子の放射線損傷や太陽電池における電子移動反応など、今世紀の科学的課題の根幹に関わる内容を含んでいる。

3. 研究の方法

光電子エネルギー分析器として、磁気ボトル飛行時間型分析器を設計製作する。磁気ボトルを利用すれば、液体から放出された電子の少なくとも50%を磁力線に絡めて捕集することができ、飛行時間測定によって各レーザーパルス毎に全ての光電子エネルギーを観測可能である。その結果、半球型エネルギー分析器と比較して1000倍の感度向上が期

待できる。

非直線型光パラメトリック増幅器を2台(pump&probe)設計製作し、50 fs程度の時間分解能を得る。非直線型光パラメトリック増幅器は、非線形光学結晶内のシグナル光やアイトラー光の伝搬速度を合わせることで、広帯域のパラメトリック増幅を行う。その結果、可視域で30 fs以下のパルス幅を得ることができ、その倍波や混合波を得ることで、紫外域で30 fs以下のパルス幅を得る。水溶液における水の応答は50 fs以下の成分もあるとされるため、高い時間分解能の獲得は必須である。

流動帯電現象を詳細に研究する。液体を流すキャピラリー内壁には電気二重層が形成される。Stern層(あるいは内部 Helmholtz 層)は内壁に固着し、流動層のイオンは流れと共に押し出される為、電荷分離が起こる。帯電した液体ビームから放出される電子は加速あるいは減速されるため、真の光電子運動エネルギーを求めるために流動帯電を計測し、補正する。

4. 研究成果

磁気ボトル飛行時間分析器の第一号機は、液体ビームを水平方向に射出し、電子飛行管を鉛直に配置した。第一号機の製作によって、半球型分析器と比べて光電子スペクトルの測定は格段に時間短縮され、実験データの質が格段に向上したが、幾つかの問題点も明らかになった。液体噴出ノズルから液体窒素トラップまでの距離が長いため、液体の表面揮発量が多く真空度が上がらず、大排気量のクライオポンプのコンプレッサーの振動が伝搬して液体ビームが揺れた。さらに、分析管が常に接地されているため、電子が分析管を通る際の運動エネルギーの絶対値(パスエネルギー)が変えられず、背景雑音の引き算に苦労した。第二号機では、液体ビームを鉛直に射出し直ちに凍結することで液体の揮発量を減らし、大型の液体窒素トラップで真空

度を向上させた。排気は振動の少ないターボ分子ポンプで十分であった。電子エネルギー分析器を真空装置本体から絶縁して、分析器の電位を変えられるように工夫したことで、入射する光電子を減速したり、光電子信号と光散乱背景信号を明瞭に区別できるようになった。

アルカリハロゲン化塩を溶解した水溶液について、SPring-8の軟X線ビームラインBL17SUで光電子分光を行い、光電子の運動エネルギーが塩濃度の変化と共に変移する様子を詳細に解析した結果、液体の極性が約30mMの濃度を境に反転することを見出した。すなわち、ある濃度に調整すれば、熔融石英キャピラリーから射出される液体の耐電を防止できることを明らかにした。

我々は、液体に対して世界で初めて時間・角度分解光電子分光を実現した。光電子分光装置は磁気ボトルを使用しない直線型の飛行時間分析装置とし、100 kHzの光イオン化レーザー（直線偏光）の偏光軸を検出軸に対して回転させながら光電子スペクトルを観測した。対象としたのは、DABCO(ジアザビスイソクタン)である。角度異方性は初期に現れる低い電子束縛エネルギーの成分、すなわちDABCOの励起状態に限られた。このことは、DABCOが液体表面に濃縮されていること、さらに水和電子が表面近傍でありながら、ほぼ完全に水和殻で覆われていて、気体側に電子雲が露出していないこと意味する。

以上の成果により、液体の超高速光電子分光が格段に発展し、溶液化学の様々な問題への応用が可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9件)

1. T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, “Simultaneous generation of sub-20 fs deep and

vacuum ultraviolet pulses in a single filamentation cell and application to time-resolved photoelectron imaging”, *Optics Express*, 21, 22423-22428(2013), <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.022423>, 査読有.

2. A. Humeniuk, M. Wohlgenuth, T. Suzuki, and R. Mitric, “Time-Resolved Photoelectron Imaging Spectra from Non-Adiabatic Molecular Dynamics Simulations”, *Journal of Chemical Physics*, 139, 134104(2013), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4820238>, 査読有.

3. K. Nishizawa, K. Ohshimo and T. Suzuki, “Vacuum ultraviolet and soft X-ray photoelectron spectroscopy of liquid beams using a hemispherical photoelectron spectrometer with a multistage differential pumping system”, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 60, 12, 1403-1410 (2013), DOI: 10.1002/jccs.201300513, 査読有.

4. N. Kurahashi, S. Karashima, Y. Tang, T. Horio, B. Abulimiti, Y. Suzuki, Y. Ogi, M. Oura, and T. Suzuki, “Photoelectron spectroscopy of aqueous solutions: Streaming potentials of NaX (X = Cl, Br, and I) solutions and electron binding energies of liquid water and X”, *Journal of Chemical Physics*, 140, 174506 (2014), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4871877>, 査読有.

5. Y. Yamamoto, Y. Suzuki, G. Tomasello, T. Horio, S. Karashima, R. Mitric, and T. Suzuki, “Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of hydrated electrons near a liquid water surface”, *Physical Review Letters*, 112, 187603(2014), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.187603>, 査読有.

6. Y. Suzuki, K. Nishizawa, N. Kurahashi, and T. Suzuki, “Effective attenuation length of an electron in liquid water between 10 and 600 eV”, *Physical Review E*, 90, 010302 (2014), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.90.010302>, 査読有.

7. T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki, "Generation of sub-17-fs vacuum ultraviolet pulses at 133 nm using cascaded four-wave mixing through filamentation in Ne", *Opt. Lett.*, 39, 6021-4 (2014), DOI: 10.1364/OL.39.006021, 査読有.

8. S. Adachi, M. Sato, T. Suzuki, "Direct observation of ground state product formation in 1,3-cyclohexadiene ring-opening reaction", *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 343 (2015), DOI: 10.1021/jz502487r, 査読有.

9. R. Spesyvtsev, T. Horio, Y. Suzuki, and T. Suzuki, "Observation of the wavepacket dynamics on the $1B_2(1\Sigma_u^+)$ state of CS₂ by sub-20 fs photoelectron imaging using 159 nm probe pulses", *J. Chem. Phys.*, 142, 074308 (2015), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4907749>, 査読有.

[学会発表](計 22 件)

1. "水溶液の時間角度分解光電子分光", 鈴木俊法, 日本物理学会第 70 回年次大会, 東京, 2015 年 3 月 21 日.

2. "Femtosecond time-resolved x-ray absorption spectroscopy of liquids using SACLA", Toshinori Suzuki, Photon Tools for Physical Chemistry 2014, Zurich, Switzerland, September 28-October 1, 2014.

3. "アキラル分子の多光子イオン化光電子角度分布における円二色性", 鈴木喜一, 鈴木俊法, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 2014 年 9 月 24 日.

4. "サブ 20fs 時間分解光電子イメージングによる二硫化炭素の励起状態ダイナミクスの研究", スベシブツェフ ロマン, 堀尾琢哉, 小林拓史, 鈴木俊法, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 2014 年 9 月 24 日.

5. "時間分解光電子分光による CO₂ の真空紫

外域光反応ダイナミクスの研究", 足立俊輔, 佐藤元樹, 鈴木俊法, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 2014 年 9 月 24 日.

6. "X 線自由電子レーザー-SACLA を用いた溶液の pump-probe 分光", 小城吉寛, 小原祐樹, 片山哲夫, Suet Yi Liu, Nate C.-M. Bartlett, 鈴木隆行, 倉橋直也, 唐島秀太郎, 千葉雄平, 磯川裕介, 富樫格, 犬伏雄一, 矢橋牧名, 三沢和彦, 鈴木俊法, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 2014 年 9 月 22 日.

7. "時間分解光電子分光によるシクロヘキサジエン開環反応ダイナミクスの研究", 足立俊輔, 佐藤元樹, 鈴木俊法, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 2014 年 9 月 22 日.

8. "化学反応ダイナミクス実験の最近の展開", 鈴木俊法, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 2014 年 9 月 21 日.

9. "130nm 極短パルスを用いたピラジンの励起状態ダイナミクスの研究", 堀尾琢哉, スベシブツェフ ロマン, 鈴木俊法, 第 8 回分子科学討論会, 東広島, 2014 年 9 月 21 日.

10. "Femtosecond time-resolved X-ray absorption spectroscopy by a multichannel spectral detection using a hard X-ray free electron laser", Toshinori Suzuki, The 19th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP2014), Okinawa, Japan, July 7-11, 2014.

11. "Femtosecond time and angle-resolved photoelectron spectroscopy of aqueous solutions", Toshinori Suzuki, International Symposium on Molecular Spectroscopy, Urbana-Champaign, USA, June 17, 2014.

12. "Time and angle resolved photoemission spectroscopy of aqueous solutions", Yo-ichi Yamamoto, Yoshi-ichi Suzuki, Tomasello Gaia, Takuya Horio, Shutaro Karashima, Roland Mitric, and Toshinori Suzuki, The 30th. Symposium on

Chemical Kinetics and Dynamics, Himeji, Hyogo, Jun., 2014 .

13. "Coherent nuclear wavepacket motions of CS₂ in the 1B₂ state probed by sub-17 fs VUV short pulses", Roman Spesyvtsev, Takuya Horio, and Toshinori Suzuki, The 30th. Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Himeji, Hyogo, Jun., 2014.

14. "Pump-probe photoelectron imaging of Kr Rydberg wavepacket by 90 nm excitation pulse", Motoki Sato, Shunsuke Adachi, and Toshinori Suzuki, The 30th. Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Himeji, Hyogo, Jun., 2014.

15. "超高速光電子分光：気相から液相へ", 鈴木俊法, 第1回超高速エレクトロニクス研究会, 小金井, 2014年4月13日.

16. "Time-resolved photoelectron imaging of polyatomic molecules using sub-15 fs deep and vacuum ultraviolet pulses", Takuya Horio, Roman Spesyvtsev, and Toshinori Suzuki, Gordon Research Conference, Photoionization and Photodetachment, Hotel Galvez, Galveston, Texas, Feb., 2014.

17. Symmetry breaking of molecular frame photoelectron angular distributions by electron correlation", Yoshi-ichi Suzuki, and Toshinori Suzuki, Gordon Research Conference, Photoionization and Photodetachment, Hotel Galvez, Galveston, Texas, Feb., 2014.

18. "Ultrafast photoelectron spectroscopy in gas and liquid phases", Toshinori Suzuki, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, September 29, 2013.

19. "Ultrafast photoelectron spectroscopy in gas

and liquid phases", Toshinori Suzuki, 246th ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis, September 8-12, 2013.

20. "Ultrafast photoelectron spectroscopy of gases and liquids", Toshinori Suzuki, 38th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2013), Hefei, July 12-19, 2013.

21. "Ultrafast photoelectron spectroscopy of electronic dynamics in aqueous solution", Toshinori Suzuki, 11th Edition of the Femtochemistry Conference - Frontiers of ultrafast phenomena in Chemistry, Biology, and Physics - (FEMTO11), Copenhagen, July 7-12, 2013.

22. "Ultrafast photoelectron spectroscopy of in gas and liquid phases", Toshinori Suzuki, XXV International Symposium on Molecular Beams (ISMB2013), Prague, June 9-14, 2013.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/organization/member/suzuki.html>

6. 研究組織
(1)研究代表者
鈴木 俊法 (SUZUKI, Toshinori)

京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：10192618

(2)研究分担者
該当なし()

研究者番号：

(3)連携研究者
該当なし()

研究者番号：