

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750027

研究課題名(和文)テラヘルツ時間分解誘電分光法による溶媒和電子と水の相互作用ダイナミクス解明

研究課題名(英文) Interaction dynamics of solvated electron with water investigated by terahertz time-resolved dielectric spectroscopy

研究代表者

近藤 正人 (KONDOH, Masato)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究職

研究者番号：20611221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液を対象とした時間分解テラヘルツ(THz)分光実験の実現に向け、基盤となる技術開発を行った。まず塩化ナトリウム等の単純な塩の水溶液について、定常条件にてTHz分光研究を行った。その結果、イオンが水溶液の水素結合構造を弱める効果の存在を強く示唆する実験事実を得ることに成功し、THz分光が溶液研究にとって強力な手法であることを実証した。また、従来の試料セルを用いた測定法で問題となっていた強い励起光照射による窓の損傷の問題を解決するため、液体薄膜(液膜)を応用した窓を用いない溶液実験法を構築した。ここでは、50-120  $\mu\text{m}$ の範囲で膜厚制御可能な液膜ノズルを新規開発し、THz分光実験に最適化した。

研究成果の概要(英文)：Experimental and technical developments for the time-resolved terahertz (THz) spectroscopy on aqueous solutions have been made in this study. First, we performed the steady-state THz spectroscopy on aqueous ionic solutions. As a result, we successfully obtained an experimental evidence for the existence of the ion effects that weaken hydrogen bonding structure in solution, demonstrating the effectiveness of THz spectroscopy for studies on a solution sample. Second, a window-less method using a liquid sheet was developed. This method solves the problem of damaging windows due to a strong pump laser pulse in the conventional method using a solution sample cell. Here, a nozzle which can produce a liquid sheet with controllable thickness from 50 to 120 micrometer has been developed and optimized to THz spectroscopy.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：テラヘルツ 誘電緩和 水素結合 溶液 液体薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

溶質 - 溶媒間相互作用は溶液内化学反応において重要な役割を果たす。溶液内の分子間相互作用を捉える一つの方法は、誘電率の周波数依存性(誘電分散)を測定することである。水のような極性溶媒中では、溶質 - 溶媒間相互作用に起因する誘電分散がマイクロ波からテラヘルツ(THz)周波数領域に現れることが知られている。これまで特にマイクロ波領域での誘電分散測定により、溶質 - 溶媒間相互作用を直接観測する試みがなされてきた。しかし、この方法で反応に伴う過渡変化を追うことは、時間分解能の制約から困難であった。

そこで、本研究では THz 分光法に基づく誘電分散測定法に着目した。本手法では、THz パルス光を用いることで、マイクロ波領域の誘電分散測定では原理上困難だったピコ秒スケールでの時間分解測定が可能となる。測定対象には、水中における溶媒和電子の生成と消失過程を計画した。溶媒和電子は、ヨウ化物イオン等の溶質負イオンの光励起によって水中に放出された電子が、溶媒により安定化された化学種である。本研究では、溶媒和電子の生成や消失過程における THz 領域の誘電分散の変化を時間分解で検出することで、これらの過程に伴う水と溶媒和電子の相互作用ダイナミクスを明らかにすることを目標とした。

研究開始当初において、国内外における水溶液中の時間分解 THz 分光研究はまだほとんど行われておらず、本目標の実現には以下で述べるような基盤技術の整備が必須な状況であった。

### 2. 研究の目的

#### (1) THz 分光を用いた溶液研究法の確立

溶媒和電子は、溶質負イオンの光励起により生成させる。そのため、まずイオン水溶液で THz 分光測定を行い、水にイオンが溶けた影響を明らかにすることを目的とした。また、この研究を通して、水溶液の THz 領域のスペクトルから溶質 - 溶媒間相互作用を捉えるための方法を確立させることを目指した。

#### (2) 窓を用いない新しい溶液実験法の開発

THz 光で過渡変化を追跡するには、十分な量の溶媒和電子を溶液中に生成することが必要である。このためには、強い励起パルス光を試料に照射することが必須となる。しかし、従来の溶液セルを用いた実験方法では、窓の損傷が起きてしまうため、強い励起パルス光を用いることができない問題があった。そこで本研究では、流体力学研究において知られる液体薄膜(液膜)生成技術に着目した。液膜ノズルを用いて生成させた水溶液の液膜を直接分光することで上記問題を解決することを計画した。ここでは液膜ノズルの開発、および、これを応用した窓を用いない溶液測定法を確立させることを目的とした。

以上の技術をもとに、溶媒和電子の系で光学励起-THz 検出時間分解分光実験を行い、水と溶媒和電子の相互作用ダイナミクスを明らかにすることを旨とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) THz 分光を用いたイオン水溶液の研究

THz 光は水に強く吸収されるため、水溶液の透過型 THz 分光は非常に困難でありこれまでほとんど行われてこなかった。本研究では、波面傾斜させたフェムト秒レーザーパルス(波長: 800 nm)を Mg-LiNbO<sub>3</sub> 結晶に照射して発生させた高強度 THz 光をプローブ光として用いた。さらに、ZnTe 結晶を用いた電気光学サンプリング法により、各水溶液透過後の THz 電場波形(位相・振幅)を時間領域で高感度検出した。以上により、従来困難だった水溶液の透過型 THz 分光を可能とした。

#### (2) 液膜ノズルの開発と THz 分光への最適化

本研究では、図 1 に示したような衝突型液膜ノズルを開発した。ノズルには、長さ 100 mm、内径 1 mm のステンレス管の対を用いた。送液ポンプと脈動減衰器により安定な二本の層流を射出させ、これらの二等分面上に楕円状の液膜を生成させた。本装置では、ジェットの衝突角度を、回転ステージを用いて調整することで、膜厚の制御を可能とした。まず安定な液膜が得られるための流速および衝突角度の条件を検討した。次に分光装置への導入を行い、THz 分光実験に最適化した。膜厚の評価は、分光干渉法と THz 分光法を用いて行った。

THz 分光装置に光学励起パルス光を導入し、光学励起 THz 検出時間分解分光実験装置へと拡張した。本装置の試料室に液膜ノズルを導入し、ヨウ化カリウム水溶液光励起後の溶媒和電子生成および消失過程を THz 光で追跡する試みを行った。

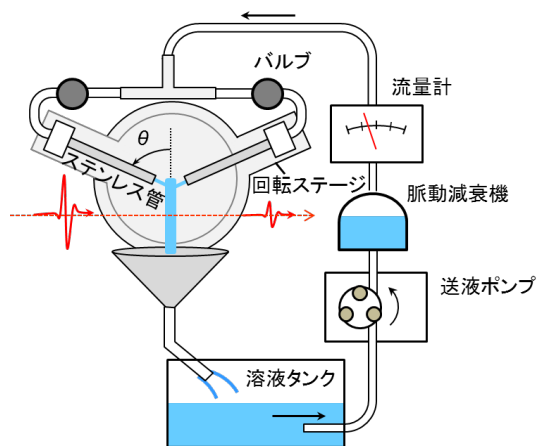


図 1 本研究で開発した衝突型液膜ノズル

### 4. 研究成果

(1)水の液体構造に対するイオン効果の解明

LiCl, NaCl, KCl, CsCl 各 1 mol/L 水溶液の 0.2-1.8 THz 領域の複素誘電率スペクトルを THz 時間領域分光法により測定し、THz 周波数領域に現れる水の配向緩和に由来する吸収成分に対するイオンの影響を調べた。観測された水溶液の誘電率虚部スペクトルには、正イオンの影響が観測された(図2)。

これらをデバイモデルにより解析したところ、全ての水溶液において配向緩和時間が純水と比べて短くなることが分かった。これは、どのイオンも溶解により水分子の応答速度を速くさせていることを示しており、イオンが水素結合構造を弱める効果の存在を強く示唆する結果である。同様のことは、イオン濃度を変えた測定からも示された。以上より、水に溶けたイオンには、静電気力により水和水を形成する水和水効果だけでなく、水のネットワーク構造を壊す構造崩壊効果も存在すると結論した。

この“構造崩壊効果”の存在は 50 年以上前に提案されたが、実験的な直接観測が難しいため、現在もなお議論の対象とされてきた問題であった。今回、THz 分光法を用いた新しい視点から、この長年の問題に対して一つの実験的根拠を与えるとともに、THz 分光法が溶液研究において強力な手法であることを実証することに成功した。

また、本研究遂行の中で、スペクトルに対する負イオンの違いの影響は小さいことが明らかにされた。

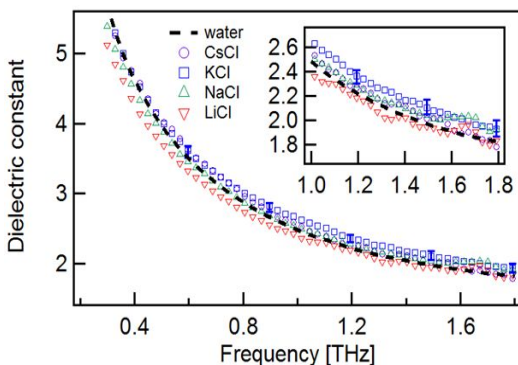


図2 純水と水溶液の誘電率虚部スペクトル

(2) 液膜ノズルの開発と THz 分光への最適化

本研究で開発した衝突型ノズルにより得た水の液膜を図3に示した。図に見られるよう、安定な液膜を生成させることに成功した。次に、本液膜ノズルを THz 分光実験装置の試料室に導入した。THz 分光実験では、空気中の水蒸気による吸収の影響を取り除くために分光装置内を乾燥空気です置換する。液膜を試料とした本実験では、液膜を受ける容器からの水蒸気が影響するため乾燥空気条件への移行が不十分となる問題が生じていた。しかし、液を受ける溶液タンクを液膜直下でなく、漏斗とチューブを用いて分光装置の外側に配置することで問題解決を行い、水蒸気の

影響を除いた THz 波形の観測に成功した。

続いて、膜厚の評価を行うため、THz 分光法に基づく膜厚決定法を新たに確立した。この手法により、従来確立された可視白色光源を用いた分光干渉法では分光器の波長分解能の制約から難しかった厚い液膜の測定をも可能とした。様々なジェット衝突角度で生成させた水の液膜において膜厚を評価したところ、約 50 から 120  $\mu\text{m}$  の範囲で制御できることが示された。水溶液の THz 分光研究では、水の強い吸収を抑えるために膜厚を小さくする必要がある一方で、溶質の影響を捉えるために膜厚を大きくする必要もある。今回のノズルで得た膜厚範囲は、この両者の要請をよく満たしており、水溶液の THz 分光に関する先行研究で良く用いられる範囲と一致していた。このように、水溶液の THz 分光実験に適した液膜ノズルの開発に成功した。

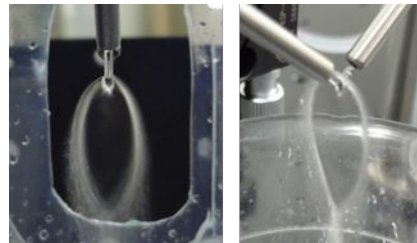


図3 開発したノズルで得た液膜の写真

(3) 光学励起 THz 検出時間分解分光実験の試みと今後の展開

本研究で開発した装置を用いて、本計画で最終目標としたヨウ化物イオンを光励起後の溶媒和電子生成に伴う THz スペクトル変化の時間分解検出を試みた。しかし、イオン水溶液の研究で明らかにされたように、スペクトルに対する負イオンの違いの影響が小さいことが問題となり、光誘起変化の検出には至らなかった。そこで、純液体から生じた電荷の検出実験を新たに計画して行った。エチレングリコール液膜を生成し、高強度 800 nm フェムト秒レーザーで誘起される液中プラズマを THz 光で検出する試みに挑戦した。しかし、長波長である THz 光は集光するのが難しく、励起光との空間重なりを効率的に得るのが実験的に難しかったことが要因となり、現段階では成功に至っていない状況である。今後、本研究で開発した基盤技術に、THz 分光用の光学機器などの技術発展が加わることで、水溶液中の時間分解 THz 分光実験の実現に大きく近づくことを期待している。

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2件)

Masato Kondoh, Yasuhiro Ohshima, Masaaki Tsubouchi, Ion effects on the structure of water studied by terahertz time-domain spectroscopy, Chemical Physics Letters, 査読有り, 591, 2014, 317-322

DOI:10.1016/j.cplett.2013.11.055

Masato Kondoh, Masaaki Tsubouchi, Liquid-sheet jets for terahertz spectroscopy, Optics Express, 査読有り, 22, 2014, 14135-14147

DOI:10.1364/OE.22.014135

〔学会発表〕(計8件)

【国際会議における口頭発表】

Masato Kondoh, Yasuhiro Ohshima, Masaaki Tsubouchi, Ion effects on liquid structure of water monitored by terahertz time-domain spectroscopy, IRMMW-THz2013, 5th September 2013, Mainz, Germany

【国内会議における口頭発表】

近藤正人、熊田高之、坪内雅明、膜厚可変液膜ノズルの開発とテラヘルツ分光測定への応用、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月18日、京都

近藤正人、大島康裕、坪内雅明、テラヘルツ時間領域分光法で観た水の溶液構造に対するイオン効果、第六回分子科学討論会、2012年9月19日、東京

【ポスター発表】

近藤正人、大場弘典、板倉隆二、坪内雅明、膜厚可変な液膜装置の開発とテラヘルツ分光測定への応用、テラヘルツ分光の最先端VII、2013年10月28日、京都

近藤正人、板倉隆二、坪内雅明、膜厚可変な液膜装置の開発とテラヘルツ分光測定への応用、第七回分子科学討論会、2013年9月26日、京都

近藤正人、大島康裕、坪内雅明「Ion effects on liquid structure of water monitored by terahertz time-domain spectroscopy」、『新学術領域研究「揺らぎと生体機能」第6回公開シンポジウム』、2012年12月5日、京都

Masato Kondoh, Yasuhiro Ohshima, Masaaki Tsubouchi, Ion effects on solution structure monitored by terahertz time-domain spectroscopy, FTT2012, 29th November 2012, Nara, Japan

近藤正人、大島康裕、坪内雅明、テラヘルツ時間領域分光法で観る水の溶液構造に対するイオン効果、テラヘルツ分光の最先端VI、2012年10月25日、茨城

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究職  
研究者番号：20611221

(2)研究分担者  
研究分担者なし

(3)連携研究者  
連携研究者なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

近藤 正人 (KONDOH MASATO)