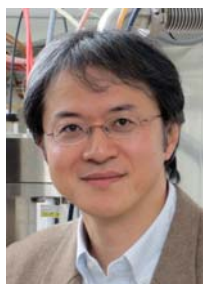


【基盤研究(S)】

理工系 (化学)



研究課題名 液体の超高速光電子分光による溶液化学反応の研究

京都大学・大学院理学研究科・教授

すずき としのり
鈴木 俊法

研究課題番号：15H05753 研究者番号：10192618

研究分野：基礎化学

キーワード：溶液化学、非断熱反応、超高速光電子分光、真空紫外光

【研究の背景・目的】

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・物性の微視的な理解は深まったが、disorderの激しい溶液の研究は多くの難問に阻まれている。とりわけ挑戦的な問題は水溶液化学の解明である。水は自然界では最も重要な溶媒であると同時に、水素結合に基づく特異な物性を持つ難解な溶媒でもある。分子が水和する(水に溶ける)と、極性分子である水との間に静電的相互作用が発生し電子状態が大きく変化すると共に、溶質-水分子間の水素結合によって溶質原子の運動も大きく変わる。さらに、水は電子移動反応やプロトン移動反応に供与体や受容体として積極的に参加もする。生命は、このような水溶液化学の特質を巧みに利用しているに違いないが、その詳細は解明されていない。多数の分子を含む水溶液に対して厳密な量子力学的シミュレーションを行うことは、現時点では不可能である。

本研究は、水溶液化学反応を電子や原子の運動状態のレベルで詳細に解明するために、溶質と水和殻が一体となったダイナミクスを超高速光電子分光法でリアルタイムに追跡する。これまで液体の超高速光電子分光は実現した例は無かった。我々は開発研究を10年以上粘り強く継続し、2010年に世界で初めて実現することに成功した。以来4年間に、液体流の制御方法や角度異方性測定法の開発を着実に進め方法論の確立を行った。本研究では、9 eV以上の光子エネルギーを持つ真空紫外フェムト秒パルスを観測光として導入し、三重項状態への項間交差や基底電子状態への内部転換、それに伴う異性化反応など光化学・光物理過程の全貌を観測することを可能にする。また、光エネルギー変換に重要な光触媒微粒子の光物性や酸化還元反応を明らかにし、当該分野の研究を飛躍的に発展させる。

【研究の方法】

加圧した常温の水溶液を内径20ミクロン程度のキャピラリーノズルから真空中に層流として射出する。ノズル下流1mm以下の地点で、液体流にフェムト秒可視・紫外光パルスを照射し、水溶液中の溶質分子に光化学反応を起こさせる。遅延時間をおいたフェムト秒真空紫外光パルスを照射し、光化学反応途上の分子から電子を放出させる。電子を細孔を通して

飛行時間型エネルギー分析器に導入しエネルギー分布を測定する。真空紫外光の遅延時間を変化させながら、光電子エネルギー分布を測定することで、電子状態変化や化学反応を明らかにする。同一の反応を軽水(H_2O)や重水(D_2O)中で研究することで、反応に対する溶媒の動力学的効果を明らかにすることができる。真空紫外光発生には、我々が開発したフィラメンテーション四光波混合を用いる。すなわちチタンサファイアレーザーの基本波と二倍波を希ガス(ネオン)中に緩やかに集光して非縮退四光波混合を起こし、260から133nmの紫外光や真空紫外光を20フェムト秒以下の極短パルスとして同時発生する。

【期待される成果と意義】

化学者は何世紀にもわたり化学反応に対する溶媒効果を物質合成の制御に利用してきたが、その本質は明らかで無い。水は生命現象にも不可欠であり、水溶液反応における水の積極的な反応への関わりを理解することは極めて重要な科学的課題である。本研究は、光励起直後のFranck-Condon状態から最終生成物に至るまで、水溶液中の分子がどのような電子状態の変遷を経て反応に至るか、化学反応経路がどのように分岐し、そこに水がどのように積極的な役割を果たしているかという基礎化学的な問題を解明する。光エネルギー変換の基礎的な物理・化学過程の解明は幅広い応用に資する。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- "Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of hydrated electrons near a liquid water surface", Y. Yamamoto, Y. Suzuki, G. Tomasello, T. Horio, S. Karashima, R. Mitrić, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 187603 (2014).
- "Direct measurement of vertical binding energy of hydrated electron", Ying Tang, Huan Shen, Kentaro Sekiguchi, Naoya Kurahashi, Yoshi-Ichi Suzuki, and Toshihiko Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3653-3655 (2010)

【研究期間と研究経費】

平成27年度-31年度 146,500千円

【ホームページ等】

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka/>