



## 研究課題名 化学反応における超高速非断熱ダイナミクスの研究

京都大学・理学研究科・教授

すずき としのり

鈴木 俊法

研究課題番号： 21H04970

研究者番号： 10192618

研究期間： 令和3年度～令和7年度 研究経費（期間全体の直接経費）： 461,700千円

キーワード： 化学反応、非断熱遷移、超高速分光

## 【研究の背景・目的】

化学反応を始めから終わりまでリアルタイムに観測し、そのメカニズムを理解することは化学者の夢である。ただ、化学反応を理解するためには、原子の運動を観測するだけでなく、その背後に存在する「原子を動かす電子の運動」を解明する必要がある。化学反応は、電子運動が定めるポテンシャルエネルギー曲面に従って起こる原子の運動と考えて良いが、現実の化学反応（特に励起電子状態を起点とする光化学反応）には複数のポテンシャル面が関与し、これらが複雑に交差する。これらの曲面間で物質の状態を表す量子力学的な波が乗り移る現象（非断熱遷移）は、化学反応の高効率性や多様性をもたらす根源であり、化学反応の経路・確率・分岐比を決定づける。

化学反応は気相孤立条件と溶液中では大きく異なる。溶媒効果は、化学者が反応制御法の1つとして長い間利用しているものだが、その詳細は理解されていない。特に水溶液の化学は、高速な応答、極性、水素結合、電子・プロトン移動などの特徴から極めて難解である。化学を真に理解するためには溶液中の電子状態と非断熱遷移を原子論的に解明する必要がある。

本研究では、電子状態間の非断熱遷移を含む化学反応機構の全容を解明するために、あらゆる分子をあらゆる電子状態から万能に検出できる極端紫外(XUV)レーザー光電子分光を用い、極限的な時間分解能で化学反応途上の分子に起こる電子状態変化と原子核の波束運動をリアルタイムに観測する実験研究を推進する。特に代表者が開発した液体の超高速光電子分光をマイクロ流体力学デバイスの導入によってさらに高度化し、化学反応が溶液中の溶質-溶媒相互作用によってどのように変化するかを原子論的に明らかにする。極限的性能を持つ装置による光電子分光を気相・液相反応の両者について行い比較することで溶液の本質を理解すると共に、分子の局所構造や振動運動を観測する赤外過渡吸収分光や理論・計算化学シミュレーションを加え、溶液における非断熱動力学と溶質-溶媒相互作用を解明する総合的研究を推進する。

## 【研究の方法】

近赤外極短パルスレーザーの出力を 10 fs まで圧縮し、そのパルスを利用した非線形光学過程によって、深紫外光(DUV)パルスおよび XUV パルスを発生する。DUV パルスで光化学反応を開始し、XUV パルスで時間分解光電子分光を行うことによって、光励起直後の励起電子状態から最終生成物に至るまでの全過程について電子状態や原子の運動を追跡する。

溶液試料は液体ジェットあるいは液膜として高真空装置に導入し光電子分光に供する。分子構造変化や

分子間エネルギー移動を明らかにするため、新たに超高速赤外吸収分光を導入する。得られる実験結果を詳細に解析するため、高精度な量子化学計算と原子の軌道解析を行い、実験と理論両面から複雑な非断熱化学反応の本質を明らかにする。研究対象として溶液反応、界面反応、水和電子を含む酸化還元反応、核酸塩基の損傷過程などを幅広く取り上げる。

## 【期待される成果と意義】

地球上のエネルギーの殆どは太陽光から得られる。光エネルギーを熱として散逸させることなく、高効率に化学エネルギーに変換・利用することは、自然界の生命現象ならびに我々の持続可能な社会活動に必須である。光励起によって励起状態から起こる電子移動や酸化還元反応は、太陽エネルギー変換、光触媒反応等による物質創成の中核である。さらに、地球表面の70%は海洋であり、我々の細胞の70%も細胞水であることを考えれば、水溶液中の化学反応の重要性は論を待たない。本研究は、生命・環境・エネルギー等の広汎な分野にとって重要であり、溶液化学の中で最も難解な水溶液中の化学反応ダイナミクスを解明することを目標に掲げ、極限的な時間分解能を持つ XUV 光電子分光によって化学反応をリアルタイム観測する。本研究の中核となる超高速光電子イメージング、液体の超高速光電子分光、極短パルス発生法などは代表者が開拓者となった独自性の高い技術であり当該研究分野の最先端研究を推進する。

## 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・ Toshinori Suzuki, "Spiers Memorial Lecture: Introduction to Ultrafast Spectroscopy and Imaging of Photochemical Reactions", *Faraday Discussions of The Royal Society*, **228**, 11 – 38 (2021).
- ・ Shutaro Karashima, Alexander Humeniuk, ..., Roland Mitric, and Toshinori Suzuki, "Ultrafast Ring-Opening Reaction of 1,3-Cyclohexadiene: Identification of Non-Adiabatic Pathway via Doubly Excited State", *The Journal of American Chemical Society*, **143**, 8034 – 8045 (2021).
- ・ Junichi Nishitani, Yo-ichi Yamamoto, ..., and Toshinori Suzuki, "Binding Energy of Solvated Electrons and Retrieval of True UV Photoelectron Spectra of Liquids", *Science Advances*, **5**, eaaq6896 (2019).

## 【ホームページ等】

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