

(京大<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>, JST<sup>3</sup>, 中国科学院<sup>4</sup>) ○鈴木俊法<sup>1,3</sup>、SHEN Huan<sup>4</sup>、鈴木喜一<sup>1,3</sup>、  
倉橋直也<sup>1</sup>、関口健太郎<sup>1,3</sup>、西澤潔<sup>2</sup>、堀尾琢哉<sup>1,3</sup>

化学反応機構の解明には、反応を駆動する高速な電子状態変化を観測することが必須である。これまで、超高速光電子分光によって、孤立分子・クラスター・固体表面の反応に関する電子ダイナミクスがかつてない精密さで明らかにされてきた。しかし、物質変換の主たる現場であり、生命科学に重要な溶液化学に超高速光電子分光を適用した例はなかった。これは、揮発性液体を真空中に導入し、かつ溶液内部を電子分光で観測することの技術的難しさのためである。今回、我々はこのような実験に初めて成功し、溶液内の超高速電子状態変化を追跡する新しい方法論を確立した。

我々の興味は、極性溶媒中での電子状態ダイナミクス、特に生命科学に必須な水溶液中の化学反応である。本研究では、その最も基本的なモデル系として、ヨウ素原子負イオンから水への電荷移動(charge transfer to solvent: CTTS)を研究対象とする。なぜなら、原子が溶質であるため、溶媒和殻内部での構造変化(分子が溶質である場合の構造変化)を無視し、電子状態変化と溶媒和動力学のカップリングを描き出せるからである。

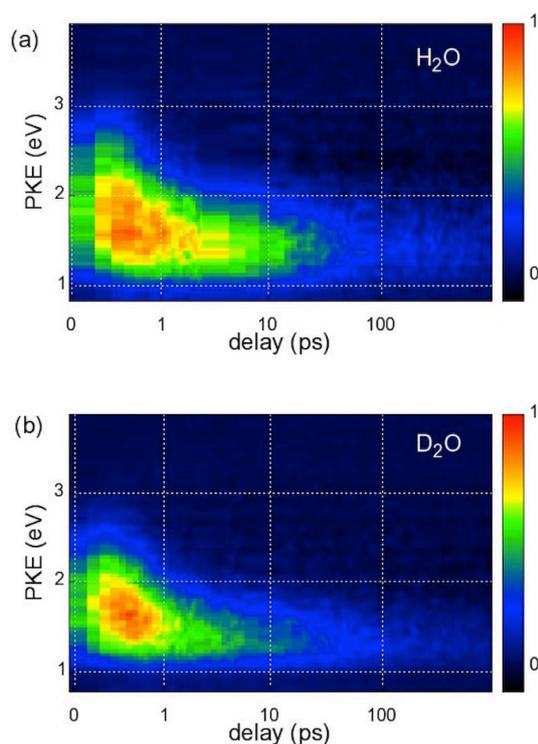
実験では、内径 25 ミクロンの熔融石英のキャピラリーから試料(0.14 M NaI水溶液)を Reynolds 数 500 程度で真空中に射出した。液体は滑らかな流れ(層流)となり、これに下流 1mm においてフェムト秒 pump (243 or 226 nm) および probe(260 or 274 nm)光を照射した。液体表面からの分子揮発による温度低下は 1mm 下流で 10 度以内であり、試料は室温の液体とみなせる。レーザーの繰り返し周波数は 1kHz で、pump および probe 光のパルスエネルギーは数十から数百ナノジュールとした。このエネルギーでは、液体から放出される光電子は空間電荷などの影響を受けない。時間分解能は 300fs 程度であった。光電子の運動エネルギーは 3eV 以下とし、これは水のバンドギャップ (6.9 eV) 以下であるため電子的非弾性散乱が抑制され、液体内部で発生した電子の観測が可能となる。

水溶液中の I<sup>-</sup>を紫外域のフェムト秒パルスで CTTS バンドと呼ばれる吸収帯に励起すると、中性ヨウ素原子と水和電子が弱く結合した中間体を経由して電子が脱離し、水和電子と中性ヨウ素原子となる。この過程をリアルタイムに観測するために、遅延時間を変えながら紫外フェムト秒パルス(260-270 nm)で電子を脱離・放出させ、液体表面から真空中に射出される光電子の信号強度やエネルギー分布を観測した。実験の結果、光電子強度ならびに光電子エネルギー分布の明瞭な時間変化が観測された(図参照)。変化の時定数は 243nm 励起の場合、0.2, 0.8, 20ps であり、過去に過渡吸収分光で決定された時定数と良い一致を示した。さらに、我々は光電子エネルギー分布の時間発展をフィットすることで、過渡吸収分光では得られていない中間体からの電子とヨウ素の geminate recombination の収率をも求めた。

その結果、CTTS 反応は二つの中間体を経て進行することが明確になった。最初の中間体は、光励起後 0.2ps 以内に生成する接触対(contact pair)状態で、一つの水和殻の中に電子とヨウ素原子が隣り合わせに囲まれている。この中間体は約 0.8ps で水と電子とヨウ素原子が弱い引力で錯合した溶媒分離(solvent-separated)状態になる。解析の結果、接触対状態は溶媒和分離状態よりも 1 桁も大きな geminate recombination の反応速度を持ち、しかもこの過程に水の重水素化は効かないことがわかった。一方、溶媒分離状態からの geminate recombination には重水素化による同位体効果が認められた。以上の結果は、溶媒分離状態において水と電子と原子の間にある水分子が再結合の障壁となることを明確に示す結果である。

また、この手法によってクラスター科学の分野で長年論争となってきた水と電子の垂直電子束縛エネルギーを 3.27eV(H<sub>2</sub>O), 3.20eV(D<sub>2</sub>O)と決定した。さらに研究を発展させ、メタノール、エタノール中での溶媒和電子の電子束縛エネルギーも 3.1eV と決定した。溶媒和電子のモデルとして連続誘電体中の球形キャビティを仮定すると、これらの束縛エネルギーはキャビティ半径 0.3nm に対応する。Kevan が電子スピンエコー(ESEEM)で推測し、Schkrob らが量子化学計算によりより詳細に議論した水と電子の構造は、電子分布の中心から再近接の H 原子までの距離が約 0.22nm であり我々の結果と矛盾が無い。

今後、光電子分光の特徴である、一重項・三重項などのスピン多重度に縛られない電子状態の検出や吸収スペクトル未知の化学種の検出によって、種々の溶液化学の反応機構解明を行うことが期待される。また、先端的溶液反応理論・計算との比較が待たれる。



226 nm 励起+260 nm イオン化による光電子エネルギー分布の 2 次元マップ(NaI 0.14M). 横軸は対数で

1. Y. Tang et al., Chem. Phys. Lett. 494, 111 (2010).
2. Y. Tang et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 3653 (2010).
3. H. Shen et al., Chemistry Letters, 39, 668 (2010).
4. Y. Suzuki et al., submitted (2010).