

3B08

水溶液中の超高速電子ダイナミクス: サブMHz TOF光電子分光

(京大, JST) ○鈴木俊法、堀尾琢哉、SHEN Huan、水野智也[†]、足立俊輔

[†]現 KEK

気相と液相の化学反応が異なる根源的な要因は溶媒効果である。溶媒(特に極性溶媒)は溶質の電子状態に大きな静電的影響を与え、曲面交差を含む断熱ポテンシャル形状を変化させる。また溶媒の動的な応答(例えば水和殻構造の変化)はポテンシャル揺動の時間スケールを変える。我々は、溶液化学の本質を理解するために、時間分解光電子分光が新しい突破口を与えると考え、その方法論を開発してきた。光電子分光によれば、化学反応に関与する電子状態を直接観測することができ、蛍光では観測できない三重項状態をも容易に追跡できる。また、イオン化エネルギーから溶媒和エネルギーの知見をも得ることができ、理論計算(RISM, MD等)と連携して溶液内の電子ダイナミクス研究を開拓できる。

気相では起こりえない溶液固有の動力学を研究するために、水溶液中の溶質から水への電荷移動反応(CTTS: charge transfer to solvent)に注目した。溶質を原子イオンに選ぶことで、溶質内部の自由度(回転や振動)から生じる複雑さを回避し、電子運動に対する溶媒応答だけを抽出する。この電子動力学では第一水和圏の水分子の運動(並進や回転)が、分子内振動と同じような重要な役割を果たすと期待される。図1に、0.14 MのNaI水溶液を直径25ミクロンの液体ビームとして真空中に噴出し、225 nmの紫外光を照射してI(aq)を光励起した後、260 nmの紫外光で電子を放出させた実験の結果を示す。液面から放出される電子の数を遅延時間の関数としてプロットしたものである。軽水と重水で明らかな差が見取れる。反応当初は重水の方が信号強度の減衰が速いが、後に軽水の方が減衰が速くなっている。速度論的なモデルを立て、光電子スペクトルの時間依存性(データは紙面の関係で省略)をグローバルフィットした結果、図2のような反応機構を結論した。

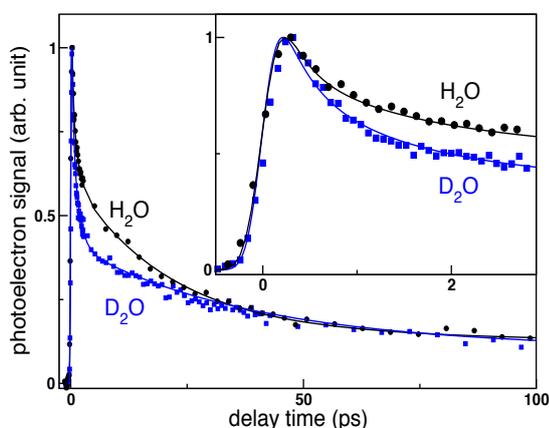


図1 0.14 MのNaI水溶液のpump-probe光電子分光によって得られた光電子強度の時間変化

光励起されたヨウ素の準安定状態や接触対(contact pair)からの失活速度定数は軽水と重水で同一であるが、D₂Oの溶媒応答がH₂Oよりも遅いためCTTS→CP→SSの各反応ステップが減速し、電子がヨウ素に捕獲される収率が高くなっている。反応の後半では逆にD₂Oの方がH₂Oよりも再結合の収率が低い。溶媒の重水素化効果を含めた動力学は、今回光電子分光で初めて明確に示された。反応過程の詳細と共に、どの段階でどの程度重水素化効果が現れるかが明らかになったことには大きな意義がある。

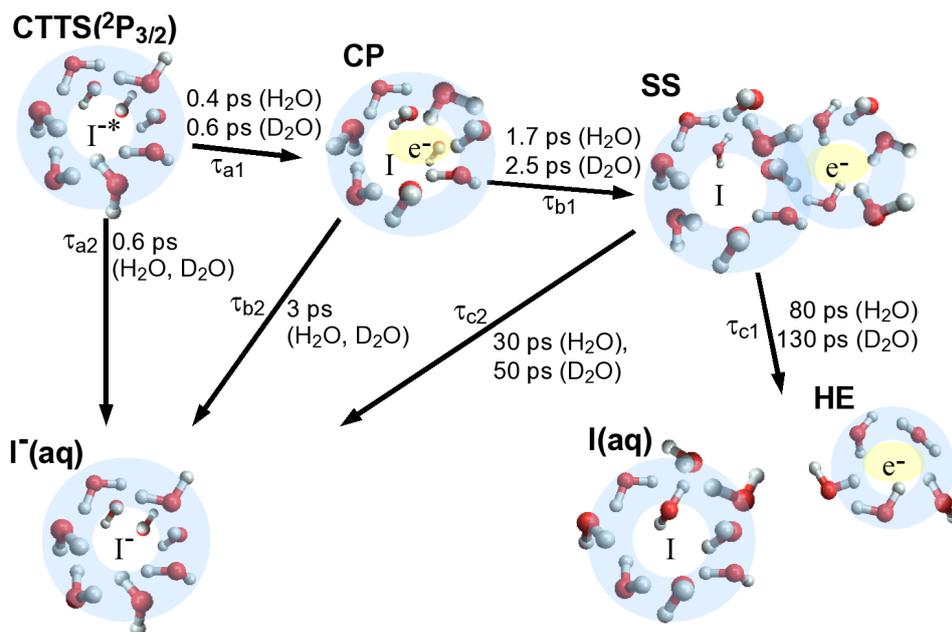


図2 CTTS反応の各ステップの速度定数と溶媒の重水素化効果

高い試料密度を有する液体の光電子分光では、数十nJ/pulseのレーザー光強度で十分である。逆に高すぎるパルスエネルギーは空間電荷を発生し分光には適さない。我々は、これまで用いてきた1kHzのTi:Sレーザーと直線型光パラメトリック増幅器の光源を、サブMHzのTi:Sレーザーと自作の非直線型増幅器に変更した。これにより、信号積算時間は単純計算で100分の1に短縮され、時間分解能は5倍高められた。さらに、我々は半球型電子エネルギー分析器に代わるTOF型分析器を新たに設計・製作した。このTOF型分析器は、用途に応じて直線型TOFおよび磁気ボトルTOFとして用いることができ、最高分解能は20 meVである。磁気ボトルTOFの場合、測定効率は概算で半球型の100倍に高められるため、新しいシステムは昨年報告した装置に比べて約4桁信号強度が改善されている。

文献

1. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 3653-3655 (2010).
2. Chem. Phys. Lett. 494, 111-116 (2010).
3. Chem. Lett. 39, 668-670 (2010).
4. Chemical Science 2, 1094-1102 (2011).