

液体の時間・角度分解光電子分光の開拓

(¹京大院・理, ²JST/CREST, ³ヴュルツブルク大学, ⁴理化学研究所)

○ 山本遥一¹, 堀尾琢哉^{1,2}, 佐藤元樹¹, Roland Mitric³, 鈴木喜一^{1,4}, 鈴木俊法^{1,2,4}

Development of time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy of liquid samples

(¹Graduate School of Science, Kyoto Univ., ²JST/CREST, ³Univ. of Würzburg, ⁴RIKEN)

○ Yoichi Yamamoto¹, Takuya Horio^{1,2}, Motoki Sato¹, Roland Mitric³, Yoshi-ichi Suzuki^{1,4}, Toshinori Suzuki^{1,2,4}

【序】液体の光電子分光は溶液系のバルクの電子状態を直接観測可能な手法として注目されている。これまで、ポンプ・プローブ法による液体の時間分解光電子分光によって、水和電子の基底状態の垂直束縛エネルギーの決定や光励起による溶質から溶媒への電荷移動反応（CTTS 反応）のリアルタイム観測などが行われてきた[1]。一方で、角度分解光電子分光はイオン化ダイナミクスを反映したより豊富な電子状態の情報源であるにもかかわらず[1]、液体試料への応用はあまり行われていない。そこで、我々は液体の時間・角度分解光電子分光(TARPES)を新規に開拓し、1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 水溶液の系に応用した。

【実験】試料には 0.5 M DABCO 水溶液を用いた。試料を直径 25 μm の液体ビームとして飛行時間型光電子分光装置に導入した。光イオン化点を通じた液体ビームを直ちに液体窒素トラップによって凍結することで、イオン化チャンバー内の圧力を 4×10^{-4} Torr 以下に抑えた。液体試料から発生した光電子は直径 0.5mm のスキマーを通過して光電子飛行管に入る。光電子飛行管内の圧力は差動排気によって 3×10^{-6} Torr 以下とした。光電子飛行管は装置の他の部分から電氣的に絶縁されており、数ボルトの電位差を加えることで、光電子が飛行管を通過するパスエネルギーを変えることができる。光電子は、約 1m の長さの飛行管の終端にあるマイクロチャンネルプレート(MCP)を用いて観測された。エネルギー分解能は 50 meV である。光電子の検出立体角は 9.6×10^{-4} sr であるが、角度分解光電子分光を行わない時は磁気ボトル型に切り替えることで、立体角を 2π sr まで増大させている。Figure1 に DABCO 水溶液の吸収スペクトルを示す。吸収は 320nm からなだらかに立ち上がり、240nm から 200nm にかけて大きな吸収が立

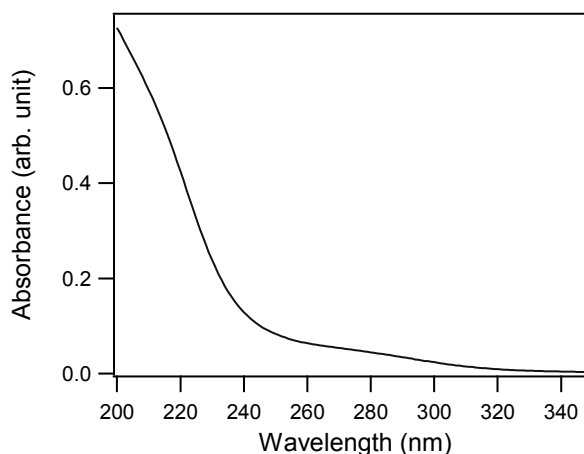


Figure 1. DABCO 水溶液の吸収スペクトル

ち上がる。前者は基底状態からの禁制遷移に対応する 3s Rydberg 状態に対応し、後者は許容遷移である 3p Rydberg 状態に対応する。気相における DABCO 分子の 3p Rydberg 状態の光励起ダイナミクスは過去に研究例があり、3p Rydberg 状態に励起された分子は内部転換により 3ps の時定数で長寿命の 3s Rydberg 状態に遷移する[2]。本実験では DABCO 分子の 3p Rydberg 状態を 226 nm のフェムト秒 pump パルスによって励起させ、一定の遅延時間の後、フェムト秒 probe パルスによって光電子を放出させた。二つのレーザーパルスの相互相関時間は 60~200 fs 程度であった。磁気ボトル型で遅延時間を変えることで時間分解光電子分光を、リニア型でプローブ光の偏光を回転させることで時間・角度分解光電子分光を行い、それぞれ TR および TARPES スペクトルを得た。

【結果と考察】 Figure 2 に得られた DABCO 水溶液の TRPES の結果を示す。縦軸は電子束縛エネルギー（電子放出する電子状態とイオン化エネルギーの差）である。光励起直後には幅広いスペクトルが観測されているが、低束縛エネルギーの状態は直ちに消失する。一方、高束縛エネルギー状態はただちに減衰するが長寿命である。この長寿命成分の電子束縛エネルギーが 3.4 eV であることから、これが DABCO から水に電子移動して発生する水和電子であることが分かる[1]。つまり、水和された DABCO は気相孤立状態では存在しない溶媒への電子移動反応(CTTS)によって、励起状態の寿命が短くなっている。このような気相とのダイナミクスの相違は、DABCO が水溶液中でその蛍光が消光される現象と符合している[3]。次に TARPES で光電子放出角度の異方性を調べた。1ps より短い遅延時間で光電子放出角度分布を調べると、低束縛エネルギー状態は弱いながらも異方的な光電子放出をしていることがわかった。一方、遅延時間を長くして高束縛エネルギー状態の光電子放出角度の異方性を調べると、等方的な分布になっていることがわかった。この結果は、DABCO の Rydberg 状態からの電子放出は異方的であるが、水和電子からの電子放出は等方的であることを示唆している。現在我々は、QM/MM 計算によって DABCO から水への CTTS 反応を解析すると共に、分子軌道計算で得られた水和電子の構造に対して多重散乱計算を行って光電子角度分布に対する弾性散乱効果を検討している。講演では、これらを合わせて時間・角度分解光電子分光の結果について議論する。

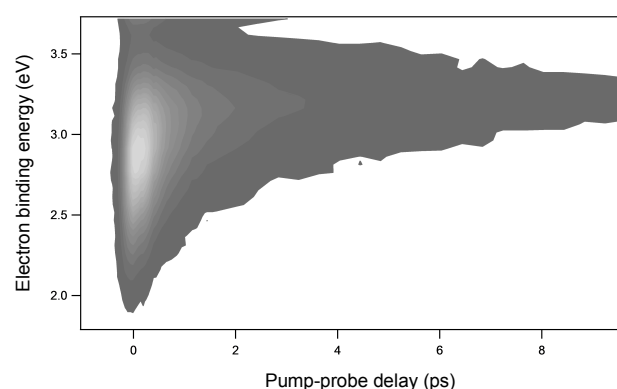


Figure 2. DABCO 分子の 226nm ポンプ、300nm プローブによる時間-エネルギーマップ

[1] T. Suzuki, *Int. Rev. Phys. Chem.* **31**, 265 (2012)

[2] A. E. Boguslavskiy et al., *Faraday Discuss.* **150**, 419 (2011)

[3] Y. Muto et al., *Chem. Phys. Lett.* **9**, 571 (1971)