

液体メタノールの光イオン化と溶媒和電子生成過程の光電子分光

京大院理

原彩乃, 山本遥一, ○鈴木俊法

Photoelectron spectroscopy of photoionization of liquid methanol and solvated electron formation

Ayano Hara, Yo-ichi Yamamoto, ○Toshinori Suzuki
Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 A microjet of liquid methanol was photoexcited with femtosecond 133-nm laser pulses, and subsequent solvated electron formation was explored using time-resolved photoelectron spectroscopy using 267-nm laser pulses. The photoelectron signal diminished in the subpicosecond time region, which was followed by spectral evolution due to solvation and vibrational relaxation in the ground state of solvated electron. In order to characterize the initial state within 1 ps after photoexcitation, we have performed scavenging experiment using NO_3^- . Addition of NO_3^- has reduced the entire photoemission signal intensity but not altered the time profile noticeably. Since the 133-nm photoexcitation is not expected to reach the conduction band of methanol, the initial trapping state is likely to be the ground electronic state created by an adiabatic charge transfer to solvent reaction. Comparison with previous transient absorption spectroscopy is also discussed.

【序】 放射線による遺伝子損傷は、細胞内の水のイオン化によって生成する活性化学種の反応が主たる原因である。そのため、水和電子の発生機構に関する研究が、放射線化学・医学の観点から精力的に行われてきた。Pulse Radiolysis (電子線) による実験は時間分解能が 10 ps 程度に限られるため、サブピコ秒のダイナミクスを明らかにする目的で、超高速レーザーによる光イオン化と過渡吸収測定が行われてきたが、こうした実験は光励起過程・過渡吸収スペクトル解析の両面で不明な点が多い。その中で、興味深い研究の一つに Laubereau らが行ったメタノール中での溶媒和電子生成実験がある[1]。彼らは、272 nm の二光子吸収でメタノールを光イオン化した後、近赤外から赤外領域の過渡吸収分光を行った結果、溶媒和電子の励起状態が過渡化学種として生成したと報告している。そして、様々な動力学的時定数を報告している。本研究では、液体マイクロジェットの時間分解光電子分光と真空紫外レーザーを用いて、Laubereau らの実験を新たに検討した。

【実験】 紫外レーザーによる二光子励起は、三光子以上の多光子過程が起こる可能性があるため、実験に曖昧さが残る。そこで、当研究室で開発したチタンサファイアレーザーの 6 倍波(133 nm)光源を利用してメタノールの一光子励起を行った。メタノールは直径 15 ミクロンの連続液体流として真空チャンバー内に導入し、光励起後のダイナミクスを 267 nm の probe 光を用いた光電子分光で追跡した。

【結果・考察】 図 1 が得られた光電子運動エネルギー(PKE)スペクトルの 2 次元マップである。図 1 (a)が、液体流をイオン化して観測した光電子信号であり、(b)は液体流をイオン化点から 0.2 mm 移動させて、液体流から揮発した気体のみをイオン化して観測した場合の信号である。(b)のスペクトルは基本的に、メタノール気体の pump-

probe 光電子信号になっており, (a)のスペクトルから(b)を適切な倍率を掛けて差し引くと, 液体だけの光電子信号が得られる. メタノール分子の光イオン化信号は, 真空紫外吸収スペクトル[2]との比較から, 3p, 3d Rydberg 状態や価電子状態の生成と失活に容易に帰属できる. 液体の信号は, 励起直後に観測される強い信号と 100 fs 程度の早い減衰, さらにピコ秒領域のスペクトル発展が見て取れる.

各光電子運動エネルギーにおける時間プロファイルの解析や2次元マップ全体のグローバルフィットを総合した結果, 時定数としては 75 ± 10 fs, 480 ± 40 fs, 12 ± 5 ps, 30 ± 10 ps, および $\gg 5$ ns が得られた. こうして得られたサブピコ秒の時定数は, Laubereau らの得た定数とあまり一致しない. 遅いスペクトル変化は, 基底電子状態の溶媒和電子の solvation と振動緩和に帰属できるが, 早い変化が問題である.

過去の実験研究では, 紫外二光子励起はメタノールの伝導帯に到達すると解釈されたが, 最近の液体の水の電子構造に関する計算も加味すると疑問が残る. むしろ, メタノール分子の励起状態からの CTTS(charge transfer to solvent)反応と見なしても良さそうである. 断熱的 CTTS 反応なら基底電子状態の溶媒和電子を主に生成すると考えられる. もし溶媒和電子が直接基底電子状態に生成するなら Laubereau らの過渡吸収の結果と矛盾が生じる. 講演では過渡吸収信号の偏光特性の疑問点についても述べる予定である.

【参考文献】

- [1] A. Thaller, R. Laenen, and A. Laubereau, JCP **124**, 024515 (2006).
 [2] B.-M. Cheng, M. Bahou, W.-C. Chen, C.-h. Yui, Y.P. Lee, and L. C. Lee, JCP **117**, 1633 (2002).

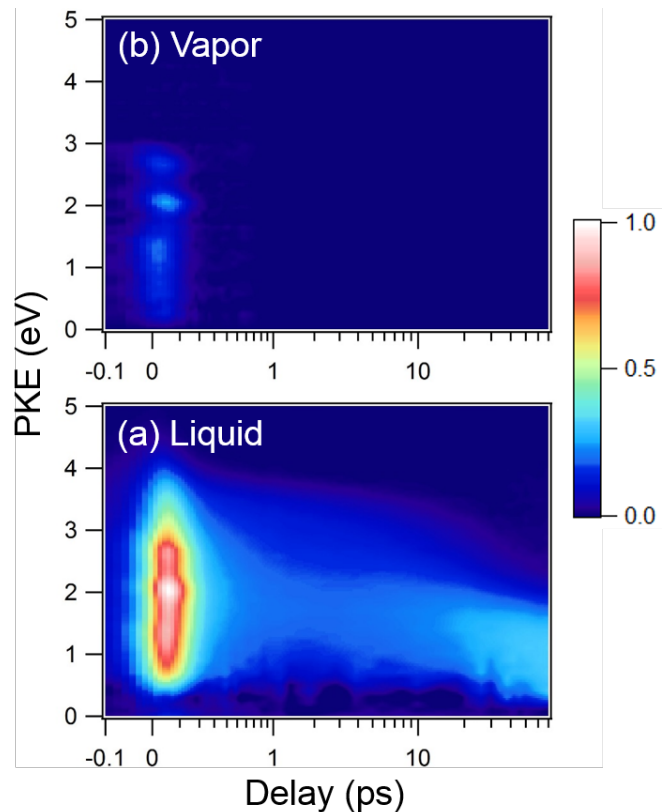


Figure 1 (a) Time-resolved photoemission spectra of liquid methanol measured as a function of the pump (133 nm) – probe (267 nm) delay time. NaCl was added at the concentration of 30 mM to reduce electrokinetic charging. (b) Similar spectra of methanol vapor measured by placing the liquid microjet 0.2 mm away from the ionization region. A constant has been added to the actual delay ($t_{\text{plot}} = t_{\text{true}} + 0.2$ ps) to shift the entire distribution and display the data around $t = 0$. The time label and grids are presented for t_{true} .