

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	山本 遥一
論文題目	光電子分光による液体界面近傍の水和電子の研究		
(論文内容の要旨)			
<p>水に“溶けた”電子である水和電子は最も単純な量子的溶質として物理学的に興味深いだけでなく、生体内に豊富に存在する水への放射線の照射によって発生するため、放射線化学、生物学においても重要視されている。これまで、水和電子の高速ダイナミクスの主たる研究手法は過渡吸収分光法であったが、液体光電子分光の開発によって水和電子の新たな側面が明らかになってきている。本研究では、液体光電子分光によって、液体界面近傍の水和電子の幾何構造、エネルギー構造および緩和過程を解明することを目的としたものである。</p> <p>第一章では水和電子、光電子分光法及び液体光電子分光法の概要について記述している。</p> <p>第二章では、液体の時間分解光電子分光の実験原理と実験装置について記述している。実験原理では主に磁気ボトル効果を利用した飛行時間型のエネルギー分析器の原理、および気体試料を用いたエネルギー軸の校正法について論じた。実験装置の項目では、液体光電子分光装置の設計・構成を中心に説明した。</p> <p>第三章では、液体の時間・角度分解光電子分光の開発と、これを溶液界面近傍の化学種に対して応用した結果について詳細に議論している。「水溶液界面に水和電子が存在するか否か、存在するなら寿命はどの程度であるか」に焦点を定めて、溶液界面近傍の溶質分子の濃度分布が異なるDABCO、NaI、TBAI水溶液に対して行った時間・角度分解光電子分光の結果から、光電子放出角度異方性が化学種の溶液内の位置を反映することを見出した。水和電子の放出角度異方性は小さく、前駆体分子の水和状態によらず十分に水和されていると解釈した。以上の結果より、溶液表面に集積した分子からの電荷移動反応は溶液バルク側に向かって起こり、溶液表面の水和電子は存在しないという重要な結論を導いた。</p> <p>第四章では水和電子の化学的安定性の指標である垂直電子束縛エネルギーを精査した。エネルギー分析器の検出効率がエネルギーに対して一定となる条件下であっても、水和電子の束縛エネルギー分布がプローブ波長依存性を示すことを見出した。溶液表面に集積したDABCOの電子励起状態の束縛エネルギー分布にプローブ波長依存性はなく、溶媒による非弾性散乱がプローブ波長依存性の主な原因であることを結論付けた。以上の結果から、水和電子は十分水和していること、過去に測定されてきた水和電子の束縛エネルギーは非弾性散乱の影響を受けており、これについて補正する必要があることを明確に示した。モンテカルロ計算による解析によって散乱の影響を除き、垂直電子束縛エネルギーは<math>3.7 \pm 0.1</math> eVであると推定した。</p> <p>第五章では134 nm (9.3 eV)超短パルス光源の開発と、液体の時間分解光電子分光への応用について述べている。134 nmパルスは気体非線形媒質中で四光波混合および、三倍波発生に</p>			

よって発生させ、前者は時間分解能に優れるが強度が弱く、後者は時間分解能で劣るが高強度であると評価した。開発した光源を用いて、電子緩和に水和電子の電子励起状態が関与しているかどうかを検証することを目的として、水の真空紫外光励起による水和電子の生成・緩和過程を観測した。実験の結果、水和電子は10~20 fs以内に高速に生成し、480 fsの時定数でエネルギー緩和する様子が観測された。重水中でも同じ結果が得られ、溶媒応答は並進的なものであることが示唆された。また、電子捕獲効果から生成直後の電子状態は広がったものであることが示された。エネルギー緩和は電子捕獲剤濃度によらず480 fsで起こり、電子緩和は基底状態水和電子でおこる溶媒和に起因するものであると推定された。以上から、水和電子は10~20 fsで電子基底状態に生成し、溶媒殻の収縮と共に安定化することが結論付けられ、電子励起状態の関与は否定された。

#### (論文審査の結果の要旨)

本論文に示された研究では、液体の時間・角度分解光電子分光を開発し、水溶液中の過渡種からの光電子放出における異方性を初めて検出した。この異方性が溶液界面近傍の水和の尺度として利用できることを提案し、溶液界面近傍において水和電子は十分に水和されており、液体界面に捕捉された水和電子は存在しないことを示した。また、水和電子の束縛エネルギーがプローブ波長依存性を示すことを明らかにし、これが溶液による散乱に起因することを提案した。モンテカルロ計算により、散乱の影響を除いた水和電子の束縛エネルギーを3.7 eVと推定した。これは水和電子の化学的安定性を議論するうえで重要な物理量である。さらに、水の真空紫外パルス励起により、水和電子が電子基底状態の振動励起状態に生成することを実験的に明らかにした。本論文は、水中での最も単純な量子的溶質である水和電子の存在、溶液界面近傍での挙動、性質を明らかにした有意義な研究であると認める。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。