

# 学位論文の要約

題目 光電子分光による液体界面近傍の水和電子の研究

氏名 山本 遥一

## 1.序論

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、生物学の観点からも重要視されている。Sancheらによって、気相中では数 eV 程度の極低速電子の付加が DNA 塩基を解離させることが報告されており、水和電子の研究の重要性がより一層高まっている。

これまで、溶液中で起こる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、液体ジェットを応用した水溶液の光電子分光の開発は、溶液中の高速ダイナミクスの研究を新たな局面に押し進めた。ところが、液体の時間分解光電子分光は 2010 年に確立された新しい手法であるため、光電子分布に対する電子散乱の影響や、観測深さなど不明な点も残っている。

本研究では、液体光電子分光による水和電子の測定条件を精査し、液体の時間・角度分解光電子分光を開発することで、液体界面の水和電子の幾何構造や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。

## 2.実験

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た。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・構成および、検出器系、試薬の特徴について説明した。

## 3.水和電子の時間・角度分解光電子分光

溶液界面近傍の分子種に対して時間・角度分解光電子分光を応用した結果について議論した。「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」が焦点である。前半では、DABCO(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)水溶液中での DABCO 分子について検証した。理論計算の結果から DABCO 水溶液中では、DABCO の電子励起状態は

電荷分布が部分的に溶媒に移った CTTS 的な性格をもった Rydberg 状態であると示され、DABCO 水溶液の時間分解光電子分光によって水和電子の生成が観測された。また、軟 X 線光電子分光を行い、溶液中で均一に分布する  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液中の  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{N}(1s)$  信号強度を比較し、DABCO が液体表面に集積していることを確かめた。

後半では、DABCO、NaI、TBAI(Tetrabutylammonium Iodide)水溶液に対して行った時間・角度分解光電子分光について議論した。まず、DABCO 水溶液に対し時間・角度分解光電子分光を行ったところ、DABCO の励起状態の光電子放出角度分布は気相よりも弱いながらも異方性を示したが水和電子は異方性を示さなかった。理論計算された角度分布との比較によって、DABCO は溶液表面では部分的にしか水和されていないこと、水和電子は溶液バルク方向に生成することが示唆された。さらに、主にバルクに分布する NaI 水溶液と溶質イオンが疎水的であるため表面に集積する TBAI 水溶液中の I の CTTS 状態と水和電子の角度分布を測定すると、CTTS 状態の角度分布は NaI では異方性を殆ど示さなかったが、TBAI では異方性が観測され、角度分布の異方性が溶質の溶液界面での水和の様子を反映していることが確認できた。いずれの場合にも水和電子の角度分布は等方的になり、理論計算された角度分布との比較から、水和電子は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できた。以上から、溶液表面に集積した分子からの CTTS 反応は溶液バルク側に向かって起こること、光電子分光で観測している表面近傍の水和電子は十分に水和されておりバルクの性質を反映していることがわかった。また、1.6 eV の束縛エネルギーをもつとされる溶液表面の水和電子は存在が確認できなかった。

#### 4.水和電子の束縛エネルギーのプロープ波長依存性

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(VBE: Vertical binding energy)を種々の条件で測定し、溶媒による散乱およびエネルギー分析器の光電子検出効率の影響を精査した。エネルギー分析器の検出効率がエネルギーによらず一定となる条件を確かめた上で、水和電子の束縛エネルギー分布のプロープ波長依存性を調べた。波長が短くなると共に VBE は大きくなり、その半値全幅も大きくなった。アルコール溶液中の溶媒和電子でも同様の結果が得られ、光電子が液体から脱出する前に溶媒分子による非弾性散乱を受け、運動エネルギーを失っていることが予想された。一方、DABCO 水溶液中で表面に集積した DABCO の電子励起状態の VBE は波長依存性を示さず、溶媒による非弾性散乱が主な原因であることが確かめられた。以上の結果から、改めて光電子分光で観測される水和電子は液体バルク中のものとみなせること、過去に測定されてきた水和電子の VBE は非弾性散乱の影響を補正する必要があることが明示された。

次に、90 nm (13.6 eV)パルスで水和電子の VBE 測定を試みた。90 nm パルスで観測された

液体水の光電子分布から非弾性散乱の影響は+0.5 eV であると見積られた。また、水溶液中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の束縛エネルギーのプロープ光強度依存性から空間電荷効果の影響が-0.3 eV であると評価した。水和電子の VBE は補正なしで 3.4 eV、空間電荷効果を考慮すると 3.7 eV、さらに非弾性散乱の影響を考慮すると 3.2 eV と見積られた。

さらに、UV 光電子分光で観測された非弾性散乱の影響を取り除くために、水和電子がプロープ光によって水の伝導帯に励起され、擬自由電子として液体水中を進みながら散乱を受け、最終的に液体表面から脱出する三段階のモデルを用いてモンテカルロ計算による解析を行った。その結果、散乱の影響を除いた水和電子の eBE 分布はプロープ波長に依存しないひとつの”真の分布”によって説明できることを見出し、 $\text{VBE}=3.7\pm 0.1$  eV が水和電子の真の束縛エネルギーとして推定された。

## 5. 水の真空紫外励起による水和電子発生機構の研究

134 nm (9.3 eV)超短パルス光源を開発し、液体の時間分解光電子分光に応用した。134 nm パルスは Filamentation 四光波混合および、三倍波発生によって発生させ、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。

134 nm をポンプ光とした実験では、溶液中でのエネルギー緩和過程の代表例であるが未解明な点がある水の電子励起による水和電子の生成・緩和過程を観測した。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、検証すべき課題である。観測されたエネルギー緩和は 480 fs の指数関数で特徴付けられたが、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と示唆された。また、電子の空間的広がりとともに電子との反応断面積が大きくなる電子捕獲剤である  $\text{NO}_3^-$  を溶液に加えたところ、2 ps 以内の短い時間では水和電子収量は大きく減少したが、それ以降では殆ど変化せず、電子分布の収縮が起こっていることが示された。また、エネルギーシフトは  $\text{NO}_3^-$  濃度によらず、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。さらに、時間原点付近では 10~20 fs で起こる水分子の電子励起状態の減衰が観測されたが、そこから生成した水和電子のエネルギーシフトは連続的なものであり、水和電子が直接電子基底状態に生成していることが示唆された。以上から、水和電子は 10~20 fs で電子基底状態に生成し、電子分布と溶媒殻が収縮しながら連続的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。

134 nm をプロープ光とした実験では、水和電子の VBE を測定した。空間電荷効果の影響は無視することができたが、測定された分布は第四章の深紫外パルスで測定したものとよく似ており、真空紫外光源であっても未だ非弾性散乱の影響が大きいことがわかった。