

学位論文の要約

題目 液体の超高速光電子分光による水和電子の研究

氏名 唐島 秀太郎

序論

水和電子は、水中に電子が捕獲され安定化された化学種であり、生物学、化学、物理学など様々な観点から興味を持たれるが、水中における電子の捕獲、緩和過程は極めて高速なため、その構造や物性は十分に解明されていない。本論文では、水和電子の生成過程や第一励起状態からの緩和過程を、液体の超高速光電子分光法によって研究した結果について論じる。

< NaI・TBAI 水溶液における水和電子の塩濃度依存性 >

2010年に液体の超高速光電子分光法が初めて実現され、水和電子の光電子スペクトルが報告されて以降、その電子束縛エネルギーに関する実験および理論研究が精力的に行われ、その値は 3.7 eV と結論されている。一方、水和電子が無機塩からの電子脱離で生成する場合、その生成・緩和過程は溶存するイオンの影響を受けると予想されるが、明らかになっていない。そこで、本論文では、NaI と TBAI 水溶液中の I⁻からの電子脱離による水和電子生成・緩和過程を超高速光電子分光法によって詳細に比較した。TBAI⁺は疎水性分子であるため水表面に凝集することが知られており、I⁻も電荷の中和のために表面に引き付けられる。したがって、TBAI 水溶液における水和電子の生成は TBAI 濃度が高い表面層の中で起こることが予想された。

実験の結果、NaI 水溶液では、0.01 – 1.0 M の濃度範囲において水和電子の生成反応速度や電子束縛エネルギーに濃度依存はなかった。Na⁺は I⁻と十分に分散されており、水和電子の生成ダイナミクスが濃度に影響されないためである。一方、TBAI 水溶液では、反応速度や電子束縛エネルギーが濃度と共に顕著に変化した。これは、脱離する電子がバルク水中ではなく TBAI 層中に捕捉されるためである。TBAI 層中の電子束縛エネルギーは 2.8 eV であり、水和電子より 1 eV 小さい。また、今回の測定時間 (300 ps) 内で束縛エネルギー 2.8 eV の状態がそれ以上変化する様子は観測されなかった。このことは、TBAI 層に捕捉された電子がその下にあるバルク水中に移動しないためであり、エネルギー障壁が存在すると解釈した。TBAI 層の電気二重層中の電場の見積もりから、このエネルギー障壁は、TBAI 層中の

電場によって電子が安定化されているために生じると結論された。

< 3 パルス光源を使用した水和電子の励起状態ダイナミクスの研究 >

水和電子は、波長 720 nm 付近に第一励起状態への電子遷移による強い吸収を示すことが古くから知られるが、励起状態からの緩和過程は未だに明確にされていない。具体的には内部転換が 50 fs で起こるとする非断熱モデルと 400 fs で起こるとする断熱モデルの二つの解釈がある。これらの区別は、例え超高速光電子分光を用いたとしても、電子束縛エネルギーの時間発展の追跡だけでは困難である。そこで、本研究では角度分解光電子分光法を適用し、電子束縛エネルギーと光電子放出角度異方性の両面から緩和過程の解明を試みた。溶媒には D₂O も使用し同位体効果も検証した。

光電子信号強度は 60 および 520 fs の二つの時定数で減衰した。前者の高速緩和成分は、励起直後から低い電子束縛エネルギー領域に現れることから、励起電子状態に由来することは間違いないが、その減衰は励起状態ポテンシャル曲面上での溶媒緩和と共に電子放出断面積が低下したものか、あるいは内部転換による分布数の減少を意味するのか、決定できない。そこで、光電子の放出角度異方性を測定した結果、励起直後の励起状態信号部分に異方性が出現し、100 fs 以内に消失することが判明した。基底電子状態の水和電子からは等方的な分布が得られることが判明しているため、異方性成分は励起電子状態の信号と帰属できた。これは先の 60 fs の緩和過程が内部転換を表していることを意味し、非断熱モデルを支持する。励起直後に光電子角度異方性がポンプ光の偏光に依存することから、励起状態分布の異方性が超高速に解消していることが判明した。また内部転換には同位体効果が顕著に見られた。本研究は、光電子分光特有の観測量である光電子の異方性から、励起状態水和電子の緩和ダイナミクスの解明に成功したものであり、光電子分光の液体の電子ダイナミクスの研究における有用性を明確に示した。