

2015B8060

BL3

水溶液の時間分解硬 X 線光電子分光の開拓と光化学反応への応用

Development of Time-Resolved Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy of Aqueous Solutions and Application to Photochemical Reactions

倉橋 直也^a, Stephan Thuermer^a, 唐島 秀太郎^a, 山本 遙一^a, 小原 祐樹^b, 片山 哲夫^c, 犬伏 雄一^c,
三沢 和彦^b, 鈴木 俊法^{a,d}

Naoya Kurahashi^a, Stephan Thuermer^a, Shutaro Karashima^a, Yo-ichi Yamamoto^a, Yuki Obara^b, Tetsuo
Katayama^c, Yuichi Inubushi^c, Kazuhiko Misawa^b, and Toshinori Suzuki^{a,d}

^a京都大学, ^b東京農工大学, ^c高輝度光科学研究センター, ^d理化学研究所

^aKyoto University, ^bTokyo University of Agriculture and Technology, ^cJASRI, ^dRIKEN

水溶液中におけるヨウ化物イオンから水への電子移動反応による水和電子の生成と、電子-ヨウ素原子間の再結合過程を解明する目的で、深紫外レーザーと自由電子レーザーを同期したヨウ化ナトリウム水溶液の時間分解光電子分光を行った。装置のエネルギー分解能は概ね計算通りであることが確認された。深紫外光の照射によって、ヨウ素 2p 軌道由来の光電子運動エネルギーがシフトし、遅延時間 150 ps まで回復しない様子が観測された。これは水和電子とヨウ素原子の再結合が 150 ps まで起こらないことを意味し、我々の予想に反する結果であった。

キーワード： 時間分解光電子分光、溶液、ヨウ化ナトリウム

背景と研究目的：

本実験は、SACLA とフェムト秒紫外レーザーを同期し、溶液試料を標的とした時間分解光電子分光を実現することを目的とした。試料は、京大グループが深紫外ポンプ・深紫外プローブによる紫外時間分解光電子分光測定を行ってきたヨウ化ナトリウム(NaI)水溶液である。動力学的な知見や実験のノウハウが蓄積されている点が利点である。ヨウ化物イオンの電子移動反応はフェムト秒からピコ秒で完了するため、自由電子レーザーの短パルス特性を生かすことができる。

実験：

液体試料の光電子分光装置は、京大一理研化学反応研究室グループが設計製作した減速電極付き磁気ボトル飛行時間型エネルギー分析装置(Fig. 1)であり、これをビームラインに搬入して使用した。この装置は試料から生じた光電子を磁場によって捕集することで高い検出効率を実現している。また、減速電極によって二次電子によるバックグラウンドの抑制と高いエネルギー分解能を達成している。光電子検出器は 2014A 期の実験で問題となった、同期レーザーからの迷光の影響を抑えるために、信号検出の不感時間を設定できるゲート機能を備えたものを新規開発した。この光電子分光装置は、SACLA での実験に先立って SPring-8 BL29XU ビームラインで試験され、期待された性能を満足することが確認されている。濃度 500 mM の NaI 水溶液を HPLC ポンプで加圧し、直径 15 μm の連続流として真空チャンバー内に導入し、200 nm の紫外光パルスを液体流に照射することによって、ヨウ化物イオン(I⁻)から水への電子移動反応を誘起した。その後、SACLA の硬 X 線を用いてヨウ素の L 吸

収端の光電子スペクトルを測定した。実験は光子エネルギー 5.5 keV、30 Hz 繰り返しとし、溶液の

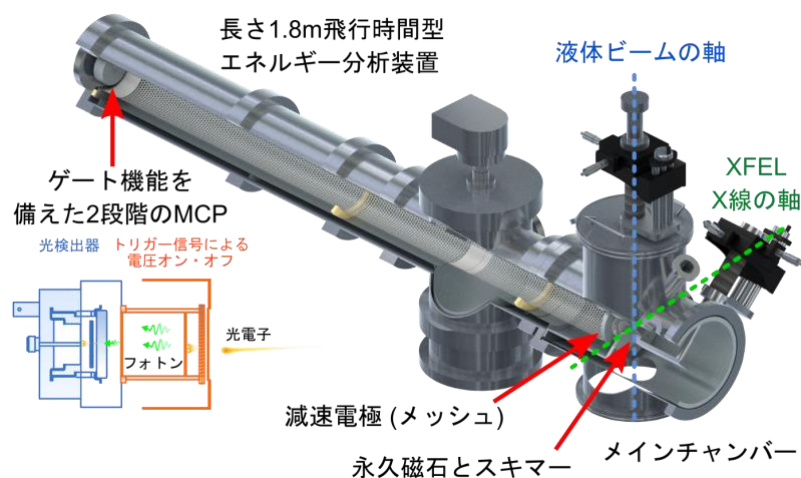


図1. メインチャンバーと磁気ボトル飛行時間型エネルギー分析装置

測定ではシリコンアッテネータを用いてパルスエネルギーを 0.1 μ J 程度に弱めて測定した。

結果および考察：

最初に SACLA からの硬 X 線と同期レーザーの紫外光の両方をセリウムドープ YAG ロッドに照射し、実験装置に設置した CCD カメラからの映像で蛍光信号を確認しながら位置合わせを行った。次に、アルゴンガスによる光電子測定を行い、LMM-オージェ電子の信号強度を最大化することで条件を最適化した。さらに、試料をキセノンガスに変更して光電子測定を行い、減速電極の電圧を系統的に変化させながら光電子の飛行時間を測定して、光電子運動エネルギー (PKE) の校正とエネルギー分解能の測定を行った (Fig. 2)。

票罫装置のエネルギー分解能は計算結果と概ね一致した。気相の測定によって最適条件を求めた上

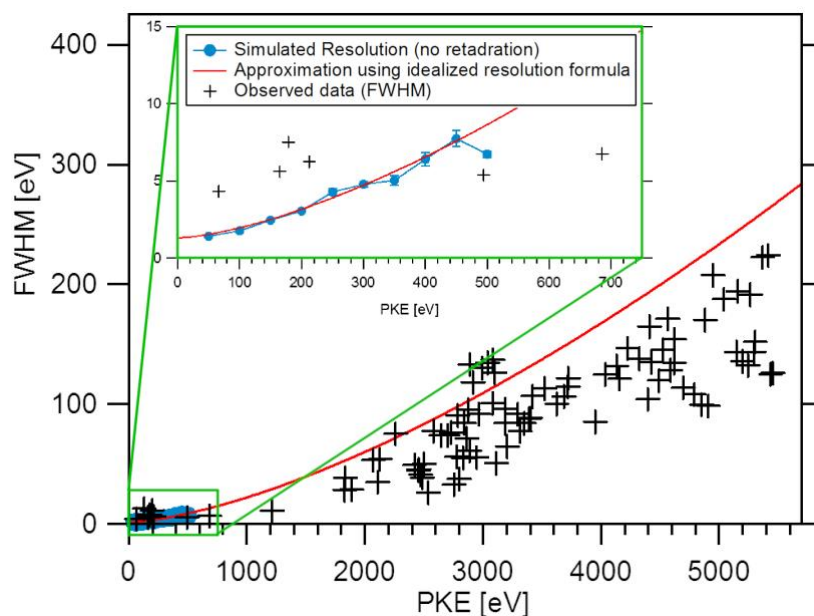


図2. 分光装置のエネルギー分解能。十字の点はキセノンガスの測定で得られた値。青い点はイオン光学設計ソフト SIMION の計算結果。赤い線はエネルギー変換式から計算した理想の分解能。

で、NaI 水溶液を導入し、SACLA の X 線のみを照射してヨウ素($2p_{3/2}$)由来の光電子を観測した。次に 200 nm の紫外パルス光を入射し、紫外パルスと SACLA の間の遅延時間を変化させながらヨウ素の光電子信号を観測した。検出器のゲート機能によって 200 nm の迷光による信号は観測されなかった。ヨウ素($2p_{3/2}$)由来の光電子運動エネルギーは、遅延時間 1 ps で約 1 eV 低下し、その後 30 ps 程度でさらに 1.5 eV 低下した。その後、遅延時間 150 ps でも回復しなかった (Fig 3, 4)。

先に京大グループがラボで行った紫外時間分解光電子分光実験では、水への電子移動反応により生成した水和電子の 80 %はヨウ素原子と再結合すると結論されていた。しかし、本研究ではヨウ化物イオンの光電子信号は遅延時間 150 ps まで回復せず、ヨウ素原子と電子の再結合の割合が小さいことが示唆された。また、電子を放出したあとヨウ素の電子状態が 30 ps 程度かけて変化しているが、これはヨウ素の価数変化に伴う水和構造の変化を観測した可能性がある。

今後の課題：

今回の実験では、ポンプ-プローブ信号を強調するために 200 nm レーザーのパルスエネルギーを 5 μJ として測定した。しかしこの条件ではヨウ化物イオンや溶媒分子の多光子イオン化が起こる恐れがあり、反応過程が先行研究と異なる可能性がある。また、紫外光の照射後に液体が加熱され、液面から原子や分子が脱離している可能性もある。よって、実験室での追加実験によってこれらの点を確認する必要がある。また、SACRA の光電子分光では、SPring-8 における予備実験では見られなかったゴーストピークが多数出現し、解析およびデータの解釈に困難をきたした。これは、SACLA の高強度パルスによって高エネルギーの光電子が多数生成され、チャンバー内部で二次電子を生成したためと考えられる。さらなる SACLA での測定に備え、実験装置内部での電子の軌跡を計算によって再確認し、必要に応じて装置を改良したい。

(Received: March 5, 2019; Early edition: April 10,
Accepted: July 16, 2019; Published: August 29, 2019)