溶媒和電子の超高速光電子分光とスペクトル回復法の開発

(京大院理) ○山本遥一・鈴木俊法

Ultrafast Photoemission Spectroscopy of Solvated Electrons and Development of Spectral Retrieval Method (*Graduate School of Science, Kyoto University*) O Yo-ichi Yamamoto, Toshinori Suzuki

Time-resolved photoemission spectroscopy (TRPES) of liquids is in the process of development as a new method for studying solution chemistry, which allows direct observation of the electronic states governing reactions and real-time tracing of reaction pathways. However, one of the problems is that the photoelectrons generated inside the solution are subject to scattering by the solvent molecules before emission from the liquid surface into the vacuum. In this study, we developed the Spectral Retrieval method to solve this problem. To develop this method, we specified the change in spectra before and after the scattering as a first-order transformation using the known spectra of solvated electron, which enables us to back-transform any spectrum into those before scattering.

In this talk, we will explain the principle and discuss its application to several reactive systems. In addition, the high accuracy of the Spectral Retrieval method will be demonstrated by comparing the photoelectron spectra obtained by removing the effect of scattering in this way with those measured using extreme ultraviolet light, in which the effect of scattering is negligible.

Keywords: solvated electrons; photoemission spectroscopy; spectral retrieval method

溶液の時間分解光電子分光法(TRPES)は、溶液化学を研究する新手法として発展途上にある。従来の過渡吸収分光法等と異なり、TRPES は反応を司る電子状態を直接観測することができ、反応経路をリアルタイムに追跡することができる。ただし、溶液内部で発生する光電子は、液面から真空に放出されるまでの間に溶媒による散乱を受けることが問題であった。本研究では、この問題を解決する Spectral Retrieval 法を開発した。その開発のために、溶媒和電子の光電子スペクトルを利用した。溶媒和電子の電子束縛エネルギーは既に決定済みであり、各々の紫外 probe 光子エネルギーに対して期待される光電子スペクトルは容易に予測できる。実測のスペクトルは、電子の非弾性散乱の影響でこの予測から偏移するため、この偏移を具に検討することで、各運動エネルギーの電子が如何に溶媒によって散乱され、その分布が変化するかを明らかにした。この変化を一次変換として規定することで、任意の実測のスペクトルから散乱前の電子エネルギーに逆変換することが可能となった。このような方法論の開発は初めてである。

本講演では、その原理を解説すると共に、幾つかの反応系に対する応用例について述べる。また、このようにして散乱の影響を除去した光電子スペクトルと、散乱の影響が現れないような極端紫外光を用いて測定したスペクトルを比較し、Spectral Retrieval 法の高い精度を証明する。