

課題名 (タイトル) :

## 水分子クラスター負イオンの光脱離積分断面面積の計算

利用者氏名 : ○鈴木喜一

所属 : 分子反応ダイナミクス研究チーム

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

液体の光電子分光[1]は溶液の超高速分光の一つの手段である。分子反応ダイナミクス研究チームでは、これまでに光励起されたヨウ化物イオンから溶媒への電荷移行反応などを観測してきた。この反応の生成物は電子に水が溶媒和した水和電子である。Siefertmann らは[2], 同様の光電子分光で得た結果から、水和電子の一部は水の表面に浮いていると主張している。このことに関連して、研究チームでは水和電子の光電子異方性測定を行った[3]。というのは、光電子異方性は電子の脱出深さに敏感だからである。それが深い場合は弾性散乱の影響で異方性が消失する。ここで問題となるのが、水和電子が表面もしくは表面近傍に存在する場合の光電子異方性の有無である。つまり、表面であっても異方性があるとは厳密には言えない。そこで、本計算は水和電子の光電子異方性を評価することを目的とした。

[1]Tang *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3653 (2010).[2]Siefertmann *et al.*, *Nat. Chem.* **2**, 274 (2010).[3]Yamamoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 187063 (2014).

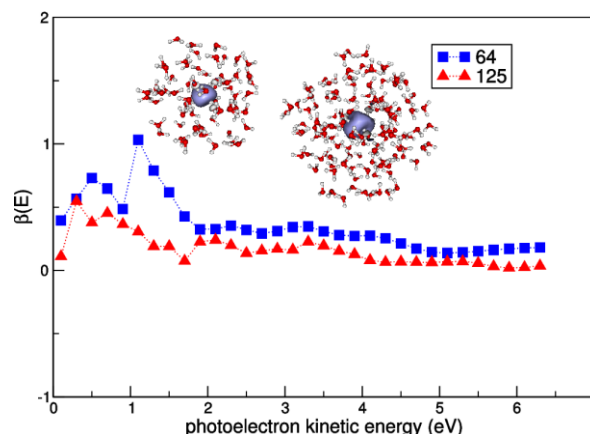
## 2. 具体的な利用内容、計算方法

計算には、電子状態計算プログラム (GAMESS) およびこれまでに RSCC/RICC で開発してきた多重散乱法 (CMSX  $\alpha$  法) のプログラムを利用した。計算手順は、まず水分子のクラスター負イオンについて電子状態計算で軌道関数を求める。次に連続状態の波動関数を多重散乱法で計算する。それらの関数の積を数値積分することで遷移双極子を得る。遷移双極子から光電子異方性因子が得られる。光電子異方性の脱出深さ依存性を見るために、クラスターサイズは (H<sub>2</sub>O)<sub>64</sub> と (H<sub>2</sub>O)<sub>125</sub> の二種類計算した。

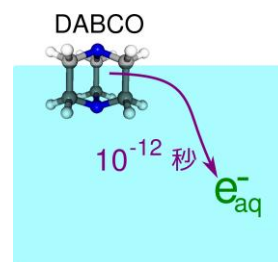
## 3. 結果

図は光電子異方性因子を光電子の運動エネルギーの関数としてプロットしたものである。光電子異方性因子はゼロが等方的な分布に対応する。この図から、

クラスターサイズが大きくなると異方性が低下することがわかる。つまり、脱出深さが深くなるほど異方性が低下するという素朴な予想と合致している。実験で得られた異方性因子がほぼゼロであることから観測された水和電子は、水面下に埋まっていると解釈できる。



実験ではさらに、DABCO など表面に浮いている分子からも水和電子を生成し、光電子分光で観測した。その結果 DABCO からの光電子は異方性を示し、水和電子からの光電子は異方性を示さなかった[3]。そこで、DABCO 分子についても光電子異方性を計算したところ、水和電子よりも小さな値が得られた。これは、実験と矛盾しているようだが、「DABCO 分子から生成した水和電子も表面には留まらず、高速 (~ 1 ps) で水面下に潜りこむ」と考えると説明できる。



## 4. まとめ

水和電子からの光電子の異方性を多重散乱法により計算を行った。実験との比較から、水和電子は水の表面に存在しえないことが示唆される。

## 5. 今後の計画・展望

光電子の脱出深さを決めているのは、非弾性散乱である。今後、非弾性散乱を直接含めた計算することを考えている。

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

1. "Time- and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy of Hydrated Electrons Near a Liquid Water Surface", Yo-ichi Yamamoto, Yoshi-Ichi Suzuki, Gaia Tomasello, Takuya Horio, Shutaro Karashima, Roland Mitric, and Toshinori Suzuki, Phys. Rev. Lett. **112**, 187063 (5 pages) (2014)

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. "Electronic dynamics of molecules and solutions studied by photoelectron spectroscopy", Yoshi-Ichi Suzuki, Yoichi Yamamoto, Toshinori Suzuki, 15<sup>th</sup> Stereodynamics 2014, St. Petersburg (2014).