

2P024

ミセルに可溶化したピレンの光イオン化による水和電子の生成過程：
フェムト秒時間分解近赤外分光法による観測

(学習院大・理) ○加藤大典、高屋智久、岩田耕一

【序】水溶液中のミセルの疎水部で電子を生成させた場合、その電子はミセルの外に出て水和することが知られている⁽¹⁾(図1)。しかし、ミセル中で生成した電子の溶媒和過程の動力学は不明である。電子がミセル外に移動する過程において、ミセル親水部の極性がどのような影響を与えるかは興味深い。本研究では、陰イオン界面活性剤で形成されたミセルと陽イオン界面活性剤で形成されたミセルの内部にそれぞれにピレンを可溶化させ、レーザーパルスを照射してピレンをイオン化した。イオン化により生じた電子の吸収帯の時間変化をフェムト秒時間分解近赤外分光法によって測定し、陰イオンまたは陽イオンミセル水溶液における水和電子の動力学を研究した。

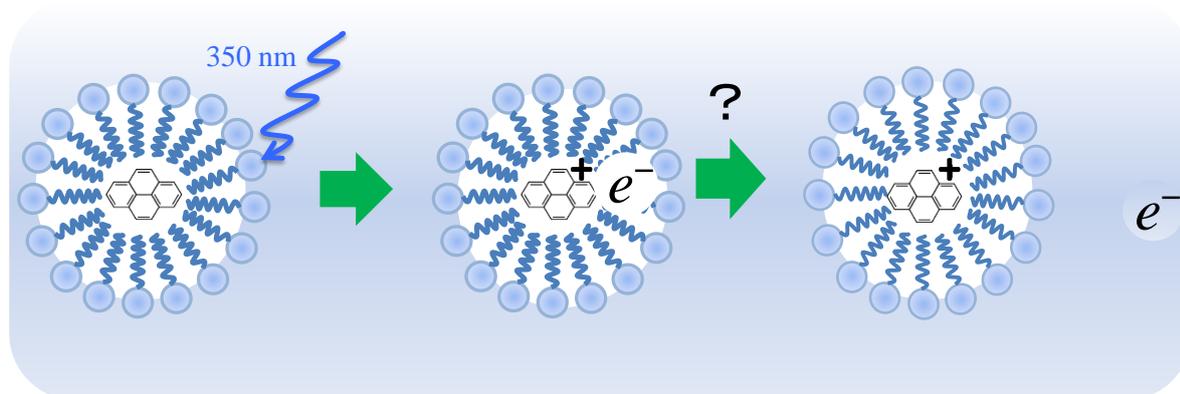


図1 ミセルに可溶化させたピレンの光イオン化による電子の生成とその水和

【実験】本実験ではポンプ・プローブ法によって時間分解近赤外スペクトルを測定した。光源であるチタン・サファイアレーザーから得たパルス光(800 nm)を再生増幅器により増幅し、増幅されたパルス光を光パラメトリック増幅器により350 nmの紫外光に変換して、これをポンプ光として用いた。サファイア板を用いて再生増幅器出力を白色光に変換したものを、プローブ光として用いた。ポンプ光とプローブ光の時間差を変えながら、ポンプ光の有無によるプローブ光の吸光度変化を分光器とInGaAsアレイ検出器で測定した。ミセル生成のための界面活性剤として、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)と陽イオン界面活性剤であるドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTAC)を用いた。

【結果と考察】 SDSとDTACのミセル中に可溶化したピレンに350 nmの光パルス照射すると、それぞれにおいてイオン化により生じた電子による吸収帯を近赤外域で観測した。測定された時間分解近赤外吸収スペクトルを図2および図3に示す。

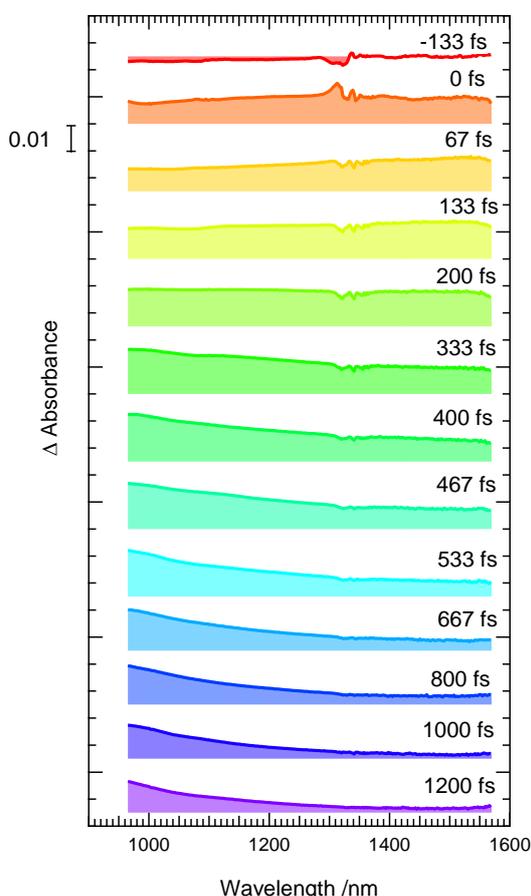


図2 SDS ミセルに可溶化したピレンの光イオン化で生じた電子の時間分解近赤外吸収スペクトル

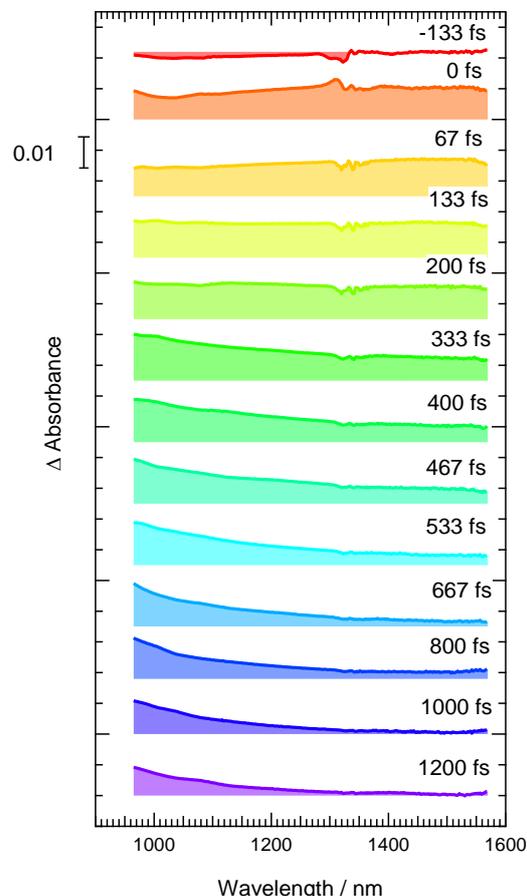


図3 DTAC ミセルに可溶化したピレンの光イオン化で生じた電子の時間分解近赤外吸収スペクトル

図2および図3の時間分解吸収スペクトルでは、まず、0から200 fsで幅の広い電子吸収帯が観測された。遅延時間が変化するにつれて、吸収極大は可視域の方向に短波長シフトする。このスペクトル変化は、ミセルの疎水部に可溶化されたピレンから生成した電子がミセル外部の水相に移動して水和される過程を反映している。長波長側(1300 nmから1580 nm)において吸収強度の減衰を分析すると、SDSミセル水溶液での減衰速度はDTACミセル水溶液での減衰速度よりも小さいことがわかった。これらの事実から、ミセル水溶液における電子の水和ダイナミクスは、ミセルの親水基の極性の影響を受けることが示唆される。

【参考文献】

(1) S.C.Wallace, M.Grätzel and J.K.Thomas, *Chem. Phys. Lett.* 1973, 23, 359-362