

3B12

空気／水界面に水和電子は存在するのか：

時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法による検討

(理研・田原分子分光¹、東大院・理²) ○松崎維信^{1,2}、二本柳聡史¹、山口祥一¹、
永田敬²、田原太平¹

Do hydrated electrons exist at the air/water interface?:

Investigation by time-resolved HD-VSFG spectroscopy

(RIKEN¹, Univ. of Tokyo²) ○Korenobu Matsuzaki^{1,2}, Satoshi Nihonyanagi¹,
Shoichi Yamaguchi¹, Takashi Nagata², and Tahei Tahara¹

【序】水和電子は電子が水分子によって溶媒和されただけの構造を持つ最も単純なアニオン種であり、バルク水中で広く研究されてきた。しかし、空気／水界面においては水和電子が存在するのどうかさえまだはっきりと分かっておらず、実験と理論の両面から議論されている。本研究では、我々の開発した界面選択的な時間分解振動分光法である紫外励起時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いて、水和電子が空気／水界面に存在するかどうかを直接実験的に明らかにすることを目指した。

水和電子は過渡種であるため、安定分子に紫外ポンプ光を照射して生成させる必要がある。バルク水中に水和電子を生成させる方法はいくつか知られており、260 nm程度のポンプ光を用いると、以下の様に水溶液中のインドール分子の1光子イオン化や純水中の水分子の2光子イオン化により水和電子が生成することが知られている[1]。



同様のイオン化過程は空気／水界面でも起こると期待される。そこで、空気／インドール水溶液界面と空気／純水界面を試料として選び、イオン化によりどのような過渡種が空気／水界面に生じるのかについて調べた。

【実験】装置の詳細は、以前に報告した通りである[2]。光源としてはチタンサファイア再生増幅器（800 nm, 80 fs, 1 kHz）を用いた。バンドパスフィルターにより狭帯域化した基本波（795 nm, FWHM = 20 cm⁻¹）と、光パラメトリック増幅と差周波発生により得た広帯域な中赤外光（～ 3 μm, FWHM = 300 cm⁻¹）を試料表面に集光して和周波光を発生させ、それをヘテロダイン検出することで複素非線形感受率χ⁽²⁾スペクトルを得た。ここで更に、第三高調波発生により得た267 nmの紫外ポンプ光を光学遅延回路を経た後に試料表面に集光することで、各遅延時間における過渡スペクトル（Δχ⁽²⁾）を得た。空気／純水界面での実験に関しては、2光子吸収を効率よく起こすために高いポンプ光強度が必要であるが、これはポンプ光をより小さく集光することで行った。また、紫外光による試料の劣化や局所的な温度上昇を回避するために、フローセルにより試料を循環させながら測定を行った。

【結果と考察】 図1 (a)に観測された $\Delta\chi^{(2)}$ 強度のポンプ光強度依存性を示す。空気／インドール水溶液界面に関しては1次、空気／純水界面に関しては2次の依存性が見られたことから、確かに前者ではインドールの1光子吸収、後者では水の2光子吸収による

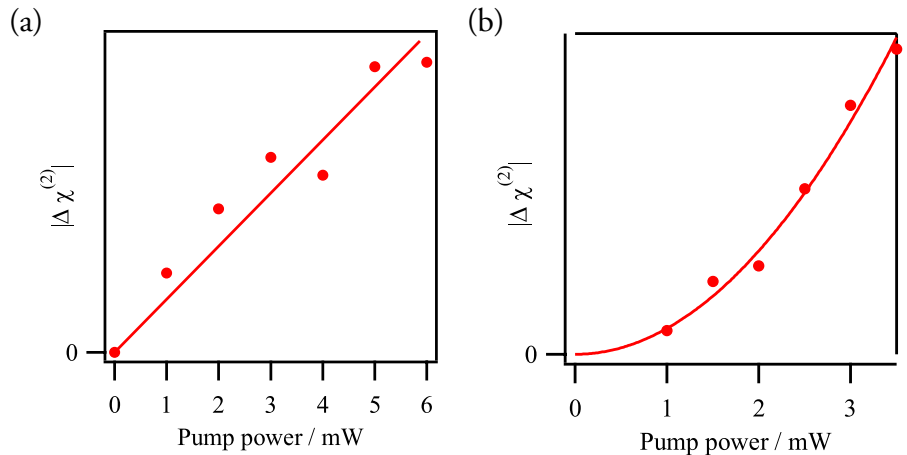


図1 (a)空気／インドール水溶液界面および(b)空気／純水界面で観測された $\Delta\chi^{(2)}$ 強度のポンプ光強度依存性。(a)では1次関数、(b)では2次関数によるフィッティング結果も示している。

イオン化で過渡種が生じていることが分かる。図2に各遅延時間における $\Delta\chi^{(2)}$ を特異値分解を用いて解析することにより得た、過渡種の時間変化を示す。空気／インドール水溶液界面では2種類、空気／純水界面では1種類の時間変化を示す成分が得られ、300ピコ秒以上の長い寿命を持つ過渡種と100ピコ秒以内に消失する過渡種が存在することが分かった。特に、空気／純水界面に関しては、100ピコ秒以内に過渡種がほぼ完全に消失した。

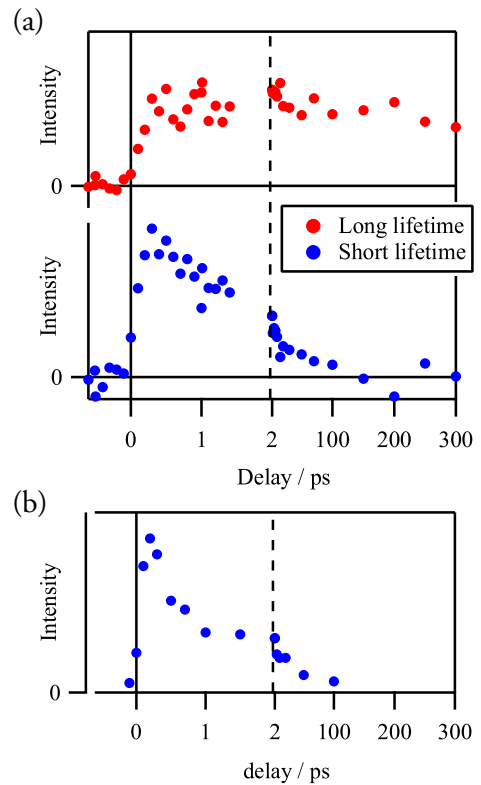


図2 (a)空気／インドール水溶液界面および(b)空気／純水界面で観測された過渡種の時間変化。(a)では2種類、(b)では1種類の時間変化を示す過渡種が観測された。

この状況下で、いずれの系に関してもバルク水中では水和電子が生成しており、ナノ秒スケールの長い寿命を持つことが知られている[1]。100ピコ秒後において、バルク水中では水和電子がほとんど減衰せずに存在している一方で、空気／純水界面では100ピコ秒以内に過渡種が消滅していることから、水和電子の空気／水界面への吸着性はあまり高くないと考えられる。

発表では、得られた $\Delta\chi^{(2)}$ スペクトルおよびその時間変化について議論する予定である。

【参考文献】 [1] J. Peon, J. D. Hoerner, and B. Kohler, in *Liquid Dynamics* (American Chemical Society, 2002), pp. 122.

[2] 松崎維信, 二本柳聡史, 山口祥一, 永田敬, 田原太平, 第6回分子科学討論会, 東京, 2012, 2P051.