

## 2B03

### 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による 空気/フェノール水溶液界面における光化学反応の実時間測定

(理研・田原分子分光研究室<sup>1</sup>,理研・光量子工学領域<sup>2</sup>)

○日下 良二<sup>1</sup>,二本柳 聡史<sup>1,2</sup>,田原 太平<sup>1,2</sup>

Real time observation of a photochemical reaction at the air/phenol aqueous solution interface  
by UV-excited time-resolved heterodyne-detected vibrational sum frequency generation  
spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN<sup>1</sup>, Ultrafast Spectroscopy Research Team,  
RIKEN Center for Advanced Photonics<sup>2</sup>)

○Ryoji Kusaka<sup>1</sup>, Satoshi Nihonyanagi<sup>1,2</sup>, Tahei Tahara<sup>1,2</sup>

**【序】**分子科学研究にピコ秒やフェムト秒レーザーが用いられるようになって、気相や液相における光化学反応の実時間測定は非常に一般的になった一方で、気液界面における研究例はほとんど無いのが現状である。我々の研究室ではフェムト秒レーザーを用いたヘテロダイン検出振動和周波発生分光法によって、界面選択的で広範囲な波数領域の振動スペクトルを高いS/Nで比較的簡単に測定する手法を確立している。本研究では、この手法をプローブとして用い、気液界面で分子の光化学反応を振動スペクトルによって初めて実時間測定することを目指した。

今回、空気/水界面におけるフェノールの紫外励起光化学反応を対象にし、紫外励起後の振動Im  $\chi^{(2)}$ スペクトルを時間分解測定することで空気/水界面におけるフェノールの光化学反応を実時間追跡した。フェノール類は世界的に生産量が多く、環境汚染物として検出される。

図1に示したようにフェノールは気相で水素原子を、水中で電子とプロトンを放出し、反応性の高いフェノキシラジカルが生成する。

空気/水界面に存在する有機分子の性質は気相中や水中の場合と必ずしも同じ必要がないので、空気/水界面では全く異なった反応機構や反応速度で反応が起こる可能性がある。

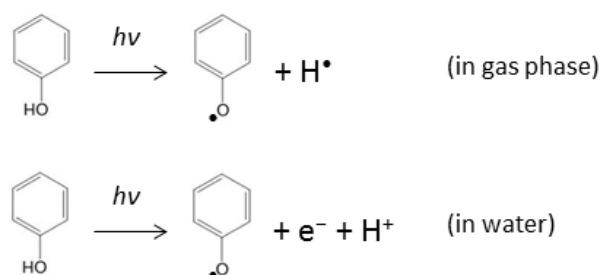


図1、気相中および水中のフェノールの光化学反応

**【実験】**近赤外光 (795 nm、バンド幅 25 cm<sup>-1</sup>、パルス幅 0.5 ps) と赤外光 (~3200 cm<sup>-1</sup>、バンド幅 300 cm<sup>-1</sup>、パルス幅 0.1 ps) を y-cut quartz (厚さ 10 μm) とフェノール水溶液表面それぞれで集光し、2種類の和周波を得た。y-cut quartz で発生した和周波はガラス板 (厚さ 3 mm) を通過、時間的に遅延させ、試料表面からの和周波と干渉させた。干渉した和周波は分光器で分け CCD でマルチチャネル検出した。同様の測定を z-cut quartz に対しても行い、quartz の  $\chi^{(2)}$  を基準にして試料の  $\chi^{(2)}$  を決定した。紫外励起光(265 nm) は 795nm の三倍波発生によって得た。和周波、近赤外、赤外、紫外励起光の偏光は S,S,P,P に設定した。紫外励起による反応生成物の蓄積を防ぐためにフェノール水溶液は常時フローした状態で実験を行った。

**【結果と考察】**水およびフェノール水溶液(900 mM) のラマンスペクトルを図2(a)に、空気/水界面および空気/フェノール水溶液(50 mM) 界面の  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルを図2(b)に示す。約  $3080\text{ cm}^{-1}$  のシャープなバンドはフェノールの芳香環のCH伸縮振動であり、その他のバンドはOH伸縮振動に由来する。水中のラマンスペクトルではフェノールを900 mM溶かしてもあまり変化しないのに対し、界面の  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルは50 mM溶かしただけで大きく変化している。これはフェノールが空気/水界面に集まって、界面の水分子の水素結合ネットワーク構造に大きな影響を与えていることを示唆している。注目することは空気/フェノール水溶液界面のスペクトルは水中のラマンスペクトルと大きく異なっている点で、これは界面でのフェノールの光化学反応の反応性が水中と大きく異なっている可能性があることを示している。

図2(c)に紫外励起後の空気/フェノール水溶液(50 mM) 界面の時間分解  $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルを示す。縦軸はそれぞれの遅延時間で励起光有りと無しの差、 $\text{Im}\chi^{(2)}(t)_{\text{pump on}} - \text{Im}\chi^{(2)}_{\text{pump off}}$  に対応する。早い遅延時間で約  $3450\text{ cm}^{-1}$  に正のバンドが、約  $3200\text{ cm}^{-1}$  に負のバンドが現れている。 $3450\text{ cm}^{-1}$  の正のバンドは空気/フェノール水溶液界面の時間分解スペクトルでも観測されており[1]、減衰の時定数の類似性からも溶媒和電子によるバンドと帰属できる。一方、空気/HCl水溶液界面で、 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近から低波数に  $\text{H}_3\text{O}^+$  に由来する負のバンドが観測されていることから[2]、時間分解スペクトルの  $3200\text{ cm}^{-1}$  の負のバンドは、光励起によってフェノールから放出されたプロトンに由来するバンドの可能性はある。

### 【参考文献】

- [1] K. Matsuzaki, R. Kusaka, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Nagata, T. Tahara, submitted  
 [2] C. Tian, N. Ji, G.A. Waychunas, Y.R. Shen, *JACS*, 130, 13033 (2008)

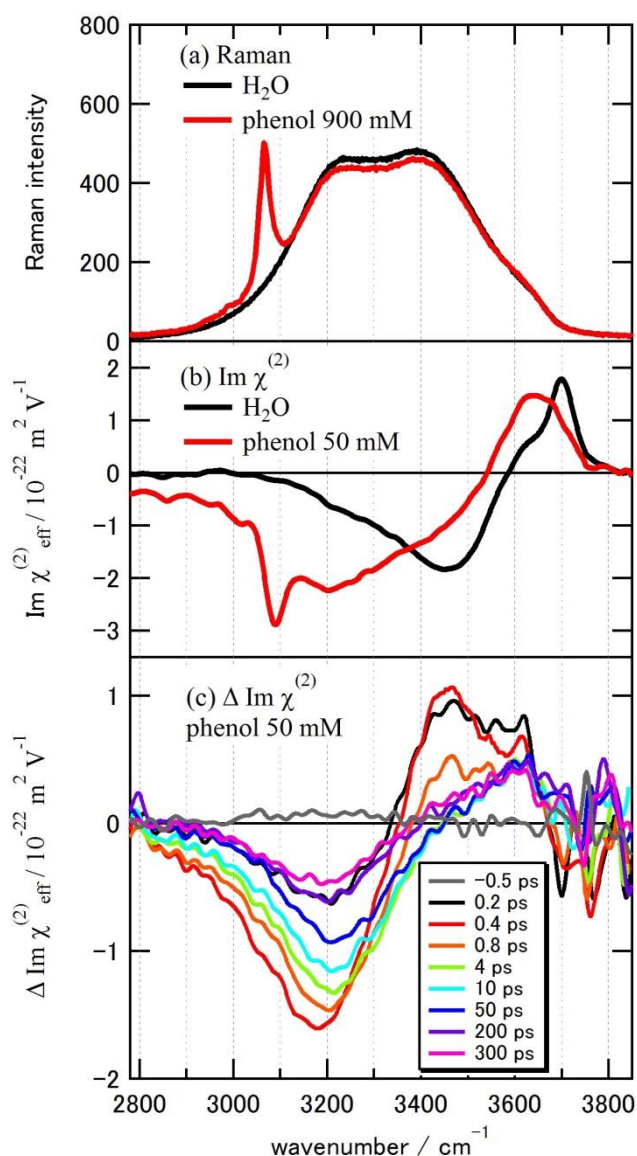


図2、(a) 水とフェノール水溶液(900 mM)のラマンスペクトル。(b) 空気/水界面および空気/フェノール水溶液(50 mM) 界面の  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル。(c) 紫外励起後の空気/フェノール水溶液(50 mM) 界面の時間分解  $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル。