

田原太平



理化学研究所 田原分子分光研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

tahei@riken.jp

水の表面で反応が 1 万倍速く進んでいる：界面選択的非線形振動分光による液体界面反応ダイナミクスの観測

水の界面で起こる反応は自然界で重要な役割を果たしている。興味深いことに、これら水界面での反応は溶液中のそれと大きく異なることを示唆する例が幾つか報告されている。たとえば“on-water catalysis”の名で知られているように、水と有機溶媒のエマルジョン中である種の反応が有機溶媒中より著しく速く進むことが報告されている[1,2]、また光反応不活性と通常考えられている脂肪酸が空気／水界面では光化学反応を示すことが知られている[3]。しかしながら、水界面の分子数層の厚み内で進む反応を選択的に測定することが大変難しいために、これまで水界面の反応を直接観測した例はほとんどない。今回我々は、理研で開発した界面選択的な非線形分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光 [3]と紫外光パルス励起を組み合わせた時間分解測定で[4]、空気／水界面で起こるフェノールの光化学反応をフェムト秒の時間分解能で追跡することに成功した。その結果、フェノールの光イオン化反応が、水の表面では水溶液中に比べておよそ一万倍速く進行することが分かった[5]。この大きな反応性の違いは、フェノール分子の置かれた環境の違い、具体的には水表面と水溶液中における溶媒和構造の違いによるものと考えられる。液体界面と液体中の溶媒和の違いはすべての溶質分子に対して見られるはずであり、したがって今回の研究は、水界面と水溶液中の反応が一般的に大きく異なることを強く示唆している。

参考文献

- 1) J. E. Klijin and J. B. F. N. Engberts, *Nature* **2005**, 435, 746.
- 2) S. Rossignol, et. al., *Science* **2016**, 353, 699.
- 3) S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi and T. Tahara, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2013**, 64, 579.
- 4) K. Matsuzaki, R. Kusaka, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7551.
- 5) R. Kusaka, S. Nihonyanagi, and T. Tahara, *submitted*.