

4P025

超臨界水中における p-ニトロアニリンの分子内電荷移動ダイナミクス

(京大院・理) ○大澤 浩二, 寺嶋 正秀, 木村 佳文

【序】水やアルコールといった水素結合性溶媒は、高温高压下の超臨界状態では酸化や加水分解において常温とは異なった特殊な反応が起こることが知られており、多くの研究者に興味を持たれている。このような反応の詳細を理解するためには、溶質溶媒間相互作用に関する情報を得ることが重要である。我々はこれまでに超臨界水や超臨界アルコール中での溶質の局所的な溶媒和状態に注目し、ラマン分光を用いて p-ニトロアニリン(PNA)や p-アミノベンズニトリルなどの分子の振動状態を調べ、それぞれの置換基の振動スペクトルが特徴的な変化を示し、特異な溶媒との相互作用を反映することを明らかにしてきた[1,2]。我々は、超臨界水中での反応素過程に対する理解を深めるために、電荷移動反応過程を検討することを企画した。対象としたのは PNA の

光励起緩和過程である。図 1 に PNA 分子の分子内電荷移動反応の概念図を示す。

PNA は電子吸引基と電子供与基を併せ持つ典型的なプッシュプル型分子の一つである。光励起された PNA 分子は電荷分離状態にあり、逆電子移動過程を経て基底状態に戻る。図に示すようにこの反応は様々な反応過程を含み、これらが

過渡吸収スペクトルの変化ダイナミクスとして現れる。Kovalenko らは種々の溶液中での過渡吸収測定を行い[3]、水中でのダイナミクスの速度は、水素結合の効果によって、他の溶媒中に比べ

速くなることを見出している。今回我々は、超高速過渡吸収測定を高温高压の流体に適用するシステムを作成し、PNA の分子内電荷移動反応を、亜臨界から超臨界状態にかけての水中で観測した結果を報告する。

【実験装置・条件】図 2 に実験装置の概要を示す。励起光には Ti:Sapphire 再生増幅器からの出力の倍波 (400nm) を用い、プローブ光には基本波 (800nm) のパルス光を CaF₂ 板に集光することで得られる白色光パルスを用いた。シャッターを用いて、ポンプ光のある・なしのスペクトルを測定し、 ΔOD を評価した。時間分解スペクトルはディレイステージを用いてポンプ光に対するプローブ光の到達時間を遅延させることによって測定した。白色光の群速度分散の補正は PNA 水溶液の光 Kerr 効果シグナルを観測し、その各波長への到達時間を求め、三次関数によりフィットした補正曲線を用

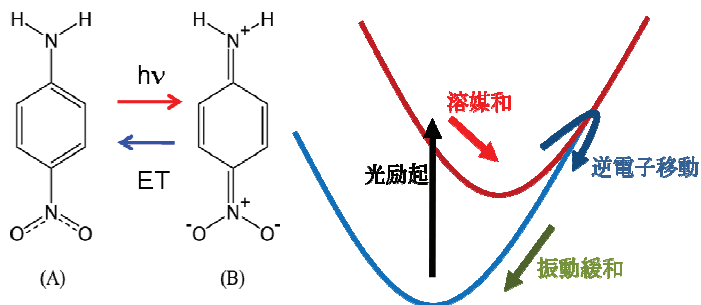


図 1 PNA 分子内電荷移動反応の概念図

過渡吸収測定を行い[3]、水中でのダイナミクスの速度は、水素結合の効果によって、他の溶媒中に比べ速くなることを見出している。今回我々は、超高速過渡吸収測定を高温高压の流体に適用するシステムを作成し、PNA の分子内電荷移動反応を、亜臨界から超臨界状態にかけての水中で観測した結果を報告する。

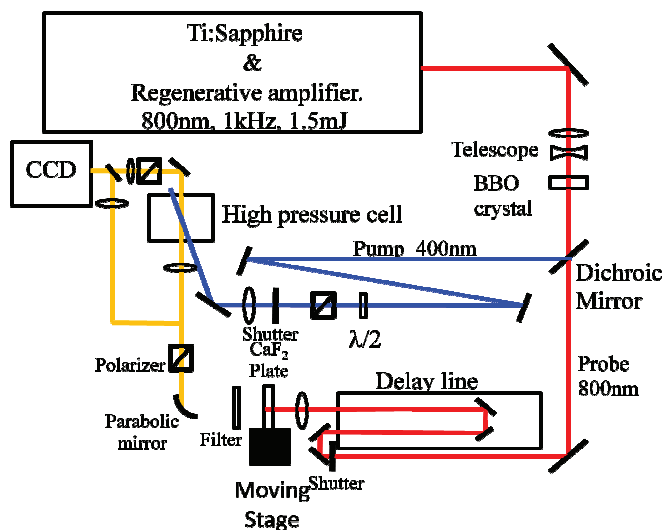


図 2 実験装置の概要

いて行った。測定には、独自に開発された種々の分光法に適用可能な高温高压セルを用いた[4]。サンプルは実験条件によって0.1~1mmolの濃度範囲で調整し、アルゴンガスによって脱気後セル中に流速0.8ml/minでフローした。40MPaの定圧下において、温度は298~664K、密度にして1.01~0.56g/cm³の変化領域で観測を行った。水の臨界温度と圧力は646K、22.12MPaである。

【結果】図3に実際に得られた ΔOD の時間変化を示す。0.1~1psの早い時間領域では基底状態のブリーチリカバリーとホットバンドの生成が観測される。それに対して1ps以降ではブリーチリカバリーはほぼ完了し、ホットバンドの減衰が観測される。ホットバンドの減衰ダイナミクスを評価するために、ホットバンドが観測されている領域を積分し、その時間変化を調べたところ、バンド積分の減衰は単一指数関数でフィットすることができた。

このようにして見積もった基底状態の振動緩和速度の温度変化の様子を図4に示す。図に示されるように、振動緩和速度は473Kまでは上昇するが、それ以降は複雑な変化を示す。473Kまでの変化は衝突頻度の温度・密度に対する変化とよい相関を示したが、473K以上の温度領域では相関は良くない。この原因としては超臨界流体特有の局所密度増加の効果や、水素結合の効果が考えられる。本発表ではこれらの結果に加え、ブリーチリカバリーに現れるダイナミクスの評価や、温度上昇に伴う三重項状態の生成についても詳細に議論する予定である。

References

- [1] T.Fujisawa et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515(2008)
- [2] K.Osawa et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3143(2009)
- [3] S. A. Kovalenko et al., *J. Chem. Phys*, **115**, 3256(2001)
- [4] Y. Kimura et al., *Rev. High Pressure Sci. Technol*, **16**, 87 (2006).

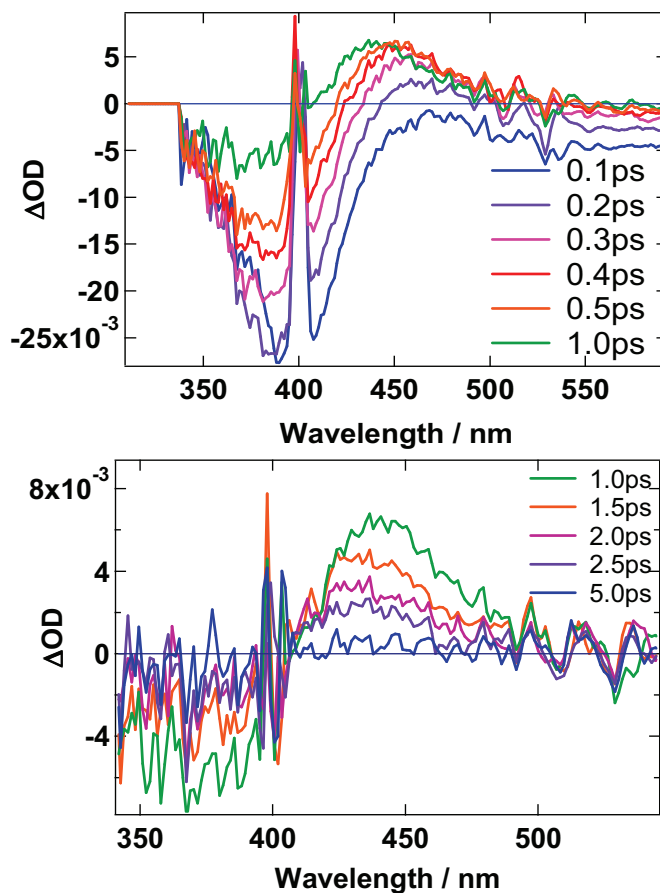


図3 過渡吸収差スペクトル

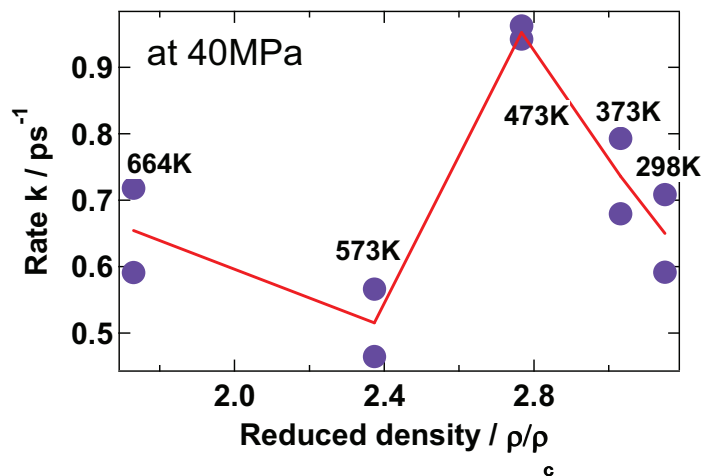


図4 振動緩和速度の温度変化 (換算密度: 実際の密度/臨界密度)