

## 常温～超臨界水中における p-ニトロアニリンの 分子内電荷移動反応ダイナミクスの変化

(京大院理) ○大澤 浩二, 寺嶋 正秀, 木村 佳文

【序】 一般に臨界温度・圧力以上の状態は超臨界状態と呼ばれ、温度、圧力を制御することで相転移を経ることなく密度を変化させることができる。特に水やアルコールといった水素結合性溶媒の超臨界状態においては、温度・密度の変化に伴い誘電率や水素結合度などの物性が大きく変化するため、通常の水溶液ではおこらないような酸化や加水分解などの反応が特異的に起こることが知られており、産業への応用が実現しつつある。我々は、超臨界水中での反応の特異性を

解明するため、ラマン分光法や種々の時間分解分光測定により、局所的な溶媒和状態や、反応ダイナミクスの詳細な検討を進めてきた。特に、p-ニトロアニリン(PNA)分子を対象として、振動分光から超臨界水や超臨界アルコール中での溶媒和構造の変化を明らかにし[1]、また過渡吸収測定から振動緩和ならびに電子移動速度の検討を進めて

きた[2]。PNA は分子内に電子供与基と電子受容基を併せ持ついわゆるプッシュプル型の分子である。光励起された PNA 分子は分子内で電荷分離し、逆電子移動を経て基底状態へと戻る。図 1 にその光化学反応のスキームを示す。Kovalenko らは種々の分子性溶媒中での過渡吸収測定を行い、水分子中では水素結合の効果により種々の減少の速度が速くなることを見出している[3]。また Thomsen らは、ジオキサンのような極性の低い溶媒中では長寿命の三重項状態が生成することを明らかにした[4]。こういったダイナミクスが超臨界水中でどのように変化するかを調べるために、我々はこれまでに過渡吸収スペクトルの測定を行ってきたが、今回は単一波長プローブの過渡吸収測定により、より低密度までの、長時間にわたるダイナミクスを高い S/N 比で測定した結果に加え、モデルを用いたダイナミクスの解析をおこなったのでその結果を報告する。

【実験】 単一波長プローブによる過渡吸収分光測定は、既報のシステムを一部改良しておこなった[5]。概略を説明すると、Ti:Sapphire 再生増幅器からの出力の倍波(400nm)をポンプ光に用い、プローブ光には基本波(800nm)をサファイア基盤に集光して得られた白色光パルスあるいはその倍波を利用し、バンドパスフィルターによって目的の波長

(380nm,430nm,470nm)をおよそ 10nm の幅で切り出した。検出にはフォトダイオードを用い、チョッパーにてポンプ光の ON/OFF での吸光度の変化( $\Delta OD$ )を検出した。時間分解能は $\sim 200$ fs である。高温高压条件下での測定には独自に開発した高温高压セ

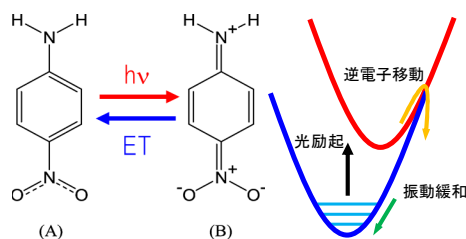


図 1 PNA 分子内電荷移動反応のスキーム

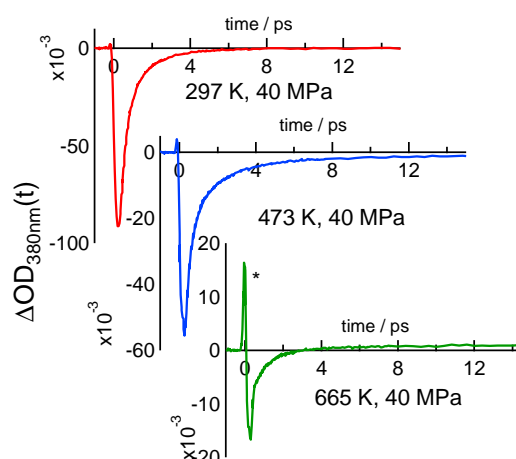


図 2 380nm での信号の時間プロファイル。\*はセルによる信号。

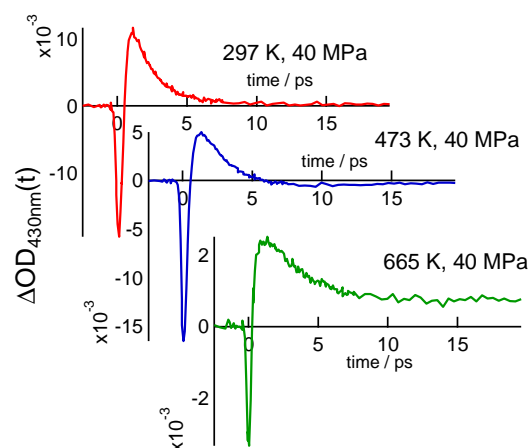


図 3 430nm での信号の時間プロファイル

ルを用い[6]、40MPaの等圧条件下で温度は297~665Kまでの温度変化、ならびに665Kで32MPaまでの圧力条件で測定した。臨界密度で割った換算密度にすると1.46から3.15の範囲に相当する。

**【結果と考察】** 図2,3に40MPa下で種々の温度で測定された380nmおよび430nmの $\Delta OD(t)$ を示す。380nmにおいては光励起によるブリーチリカバリー過程が観測される。時刻ゼロ付近でみられるスパイク状の信号は高圧セルのファイア窓によるもので、温度が上がるにしたがってPNAの過渡吸収信号が相対的に弱くなるため、顕著に観測される。この部分を除き、信号は多成分の指数関数で再現され、0.3ピコ秒程度の励起状態の緩和に続き2ピコ秒程度のホットバンドの減衰にそれぞれ帰属される。一方で430nmではブリーチリカバリーからホットバンドの吸収の減衰への変化が観測された。解析においては逆電子移動反応速度を430nmと380nmで共通にして、速度定数を評価した。

図4に求めた振動緩和速度を溶媒分子との衝突頻度と比較したものを示す。最も単純な振動緩和のモデルでは、緩和速度は溶媒との衝突頻度に比例するが、測定結果は密度に対し単調に減少していく。これは温度上昇に伴う水素結合の減少が速度変化に大きく影響しているためだと考えられる。現在溶質溶媒分子間の水素結合数を分子動力学計算によって評価しており、講演では水素結合数との相関を議論する予定である。

一方、逆電子移動速度は図5のように密度に対し変化する。すなわち100°C付近( $\rho_r=3.0$ )までは電子移動速度が加速し、その後密度の減少とともに遅くなっていく。このような変化と、溶質-溶媒間のエネルギー変化との相関を調べるために、常温高圧下から超臨界領域にかけて測定した定常吸収スペクトルを、Marcus, Jortnerらの電子移動に関する理論[7]を用いてフィットすることにより、逆電子移動速度を見積もり、同時に評価できる励起エネルギー、振動再配向エネルギーの変化との相関を調べた。吸収スペクトルの評価においては、溶媒の再配向エネルギーは吸収スペクトルのピークシフトに比例して変化すると見積もり、振動の再配向エネルギーは常温常圧下のメタノールの値を参考にした。計算結果と実測値の相対的な変化を比較したものが図6である。再配向エネルギーと水素結合度の減少による減速の効果と、振動エネルギーの増加による加速の効果が競合することによって、密度に対する変化が小さくとどまっていると考えられる。講演では分子動力学計算の結果も含めて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. Conf. Ser.* **215**, 012089 (2010). [3] S. A. Kovalenko et al., *J. Chem. Phys.*, **115**, 3256(2001). [4] C. L. Thomsen et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1062(1998). [5] Y. Nishiyama et al. *Chem. Phys. Lett.* **491**, 164 (2010). [6] Y. Kimura et al., *Rev High Pressure Sci. Technol.*, **16**, 87(2006). [7] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **93**, 3078 (1989)

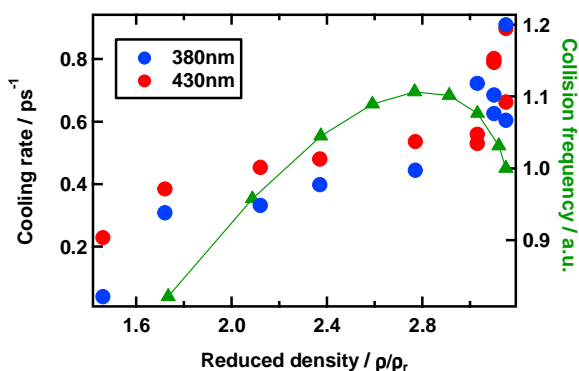


図4 振動緩和速度定数と衝突頻度の密度変化

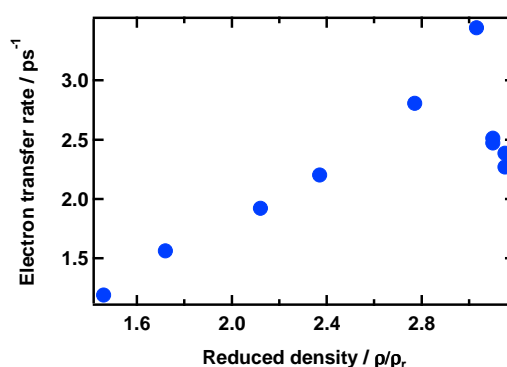


図5 逆電子移動速度定数の密度変化

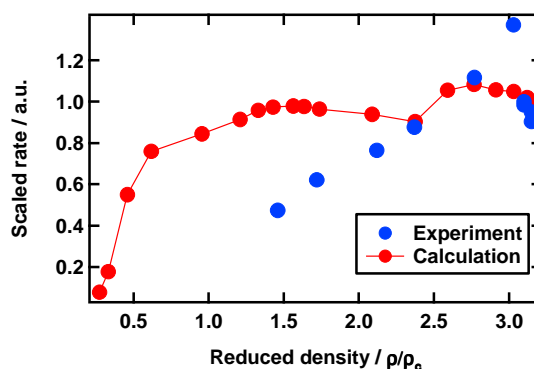


図6 理論により見積もられた逆電子移動速度の密度依存性