

4D-14

相分離しつつある二液混合溶媒中の光化学反応
(東北大院理) 福村裕史

Photochemical Reactions in Binary Liquid Mixtures in the Course of the Phase Separation

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) Hiroshi Fukumura

【序】ある種のアルコールやアミン類は水と混合すると、低温で均一な混合溶媒となるが、温度上昇によって二つの相に分離する場合がある。このとき相分離が始まる温度は下部臨界点とよばれ、室温付近で相分離が始まる二液混合系も見つかっている。このような二液混合系の均一状態に、赤外パルスレーザーを用いて温度ジャンプを誘起すると、二つの液体が相を作って平衡状態に至る過程を追跡することができる。これまでの所、ナノ秒の温度ジャンプは空間的に均一な濃度分布の周期構造を作り、そのサイズは時間と共に成長することが知られている。特に、温度ジャンプから1マイクロ秒程度では、液体の周期構造は数100 nm程度と考えられている。ここでは、二液混合系の相分離ダイナミクスの特徴を述べ、溶液中の過渡的構造を利用する化学反応について概説する。さらに相分離に伴って生成消滅する気泡からは、可視域での発光が観測されることが最近明らかになった。これらの時間と共に構造が変化する、いわば「ダイナミックな溶媒」を用いた化学反応の特徴について報告する。

【二液混合系の相分離ダイナミクス】相変化には、核の生成から始まる不均一な場合と空間の自然なゆらぎから始まる均一な場合があるが、これは単位体積当たりの相変化に伴う自由エネルギー変化と相界面の表面エネルギーの双方が温度に依存することに由来する。我々の系では、1900 nmの赤外パルス光を用いて、水の結合音を直接励起し、その温度変化は10度以上と大きく出来るので、容易に均一な空間周期構造をつくることができる。

液体中における相の成長が、水とアルコールあるいはアミンとの間の水素結合の切断とどのように関わっているかは、興味深い問題である。我々は時間分解ラマン分光法を用いて、水素結合しているアルコールあるいはアミンと自由状態にあるこれら分子の比が、時々刻々と変化する様子を観測した。その結果、異種分子間の水素結合は、最初の温度ジャンプによる早い切断と、それに続く緩やかな切断の二つの過程を経ることが明らかとなった。緩やかな切断は、相のサイズの成長に伴って起こるエントロピー最大化の過程と考えることができる。しばしば、レーザーアブレーションのような急激な温度上昇に伴う物理化学的変化でも、自由エネルギーの変化が問題とされるが、熱拡散、物質拡散の時間スケールを越えてエントロピーの最大化が起こることは考えにくいことは注意すべきと思われる。いずれにしろ、分子レベルの水素結合切断は数100 nsでは終わっており、相サイズの巨視的成長がマイクロ秒の時間領域では起こる。

ここで、この「ダイナミック溶媒」の特徴をまとめておく。異なる性質を持つ二つの溶媒が大きな界面比で接触している微小な液体構造という意味ではミセルに類似している。しかし、この溶媒では界面活性剤を使用せずに、微小反応空間をつくることが可能である。もう一つの大きな特徴は、相の成長に伴う物質の移動は通常の濃度が高い方から低い方への変化と逆方向である点

である。つまり、濃いものがより濃くなる方向に移動していくので、通常の拡散支配の溶液とは異なる反応が期待できる。

【ナノ粒子生成への応用】 温度ジャンプ後に微小液体相のサイズが一定になった時刻で、もうひとつの反応誘起用光パルス照射すると、相サイズに応じた光化学反応が起こる事が期待できる。最初の試みは、光重合を起こして高分子構造体を作ることであった。特に興味深い構造体は得られなかったが、明らかに温度ジャンプ用赤外パルスと重合用紫外パルスの時間差を調節することで、重合体のマクロな構造が異なることが明らかとなった。

同様に、テトラクロロ金(Ⅲ) 酸カリウムの溶液に、適当な遅延時間において紫外パルスを照射した所、金ナノ粒子の生成が見られた。この金ナノ粒子の形状は四角形の薄い板状であり、通常の溶液内で生成する金ナノ粒子の形とは明らかに異なっていた。平らな表面側の結晶面を電子線回折で調べたところ、100面であることが明らかになり、これも通常の溶液中の光還元により得られる三角形プレートの111面とは異なる。ナノ粒子生成には、有機化合物が還元剤として働くことが示唆されており、結晶面への特異な分子吸着のみならず、相サイズ、界面の役割が大きいものと考えられる。

【気泡発生と励起状態生成】 気体の溶解度は、溶液の混合や分離によって変化する。したがって相分離の過程で気泡が発生することは容易に予測できる。実際に、異分子間の水素結合の切断が平衡状態に達する過程で、気泡が発生し、巨視的な相成長の過程で気泡が崩壊する現象が観測されている。ごく最近、この気泡の崩壊に伴って、可視領域の発光が起こることが観測された。これは、数10度の温度上昇によって電子励起状態を生成するエネルギーが発生したことに相当し、光化学反応を誘起する可能性をも示唆している。同様の現象は超音波照射下でも観測されているが、単純な温度変化が励起状態生成につながるとすれば大変興味深い。

【参考文献】

- [1] J. Hobley, S. Kajimoto, A. Takamizawa, K. Ohta, Q. Tran-Cong, Hiroshi Fukumura, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11411 (2003).
- [2] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hobley, H. Fukumura, *Physical Review E*, **68**, 020501 (2003).
- [3] N. U. Zhanpeisov, K. Ohta, S. Kajimoto, J. Hobley, K. Hatanaka, H. Fukumura, *Int. J. Quantum Chem.*, **105**, 376 (2005).
- [4] S. Kajimoto, N. Yoshii, J. Hobley, H. Fukumura, S. Okazaki, *Chem. Phys. Lett.* **448**, 70 (2007).
- [5] M. Kasuya, S. Kajimoto, J. Hobley, K. Hatanaka, H. Fukumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1016 (2006).
- [6] D. Shirasawa, S. Kajimoto, H. Fukumura, IACIS, May, Sendai, 2012.
- [7] S. Toyouchi, S. Kajimoto, H. Fukumura, IACIS May Sendai 2012.