

3P034

プロトン性極性溶媒中での CTTS 反応の時間分解光電子分光

(京大院・理*, 北医大・薬**)

奥山玄稀*, 鈴木喜一**, ○唐島秀太郎*, 鈴木俊法*

Charge-transfer-to-solvent reactions from I⁻ to water, methanol, and ethanol
studied by time-resolved photoelectron spectroscopy of liquid microjets

(Kyoto University, Health Sciences University of Hokkaido)

Haruki Okuyama, Yoshi-ichi Suzuki, ○Shutaro Karashima, Toshinori Suzuki

<序>溶質から極性溶媒への電荷移動 (Charge-Transfer-To-Solvent : CTTS) 反応は最も基本的な溶液反応の一つであり、溶媒和ダイナミクスとも強く結合するため興味深い。特に、原子の負イオンを溶質とした CTTS 反応では溶質の内部自由度を考慮する必要がないため、ダイナミクス研究に好適である(図 1)。CTTS 反応はこれまでも過渡吸収法による研究が行われているが[1-3]、最近では時間分解光電子分光法の研究も複数報告されている[4,5]。本研究では、以前の我々の研究[4]を発展させ、4 種のプロトン性極性溶媒(水・重水・メタノール・エタノール)に対する CTTS 反応を追跡し、反応初期過程ならびに再結合反応の溶媒依存性について考察した。

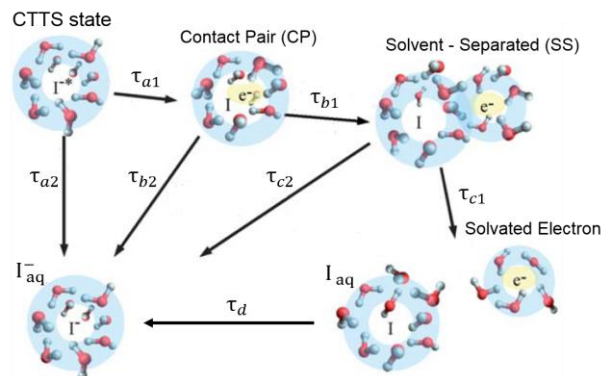


図1. CTTS反応スキーム図

<実験> 40-100 mM の NaI 溶液を直径 15 ミクロンの液体層流として光電子分光装置に導入した。液体流に対して 226 nm のフェムト秒パルスポンプ光として照射し I⁻ を CTTS 状態に励起した。その後、遅延時間 Δt を変えながら 260 nm のフェムト秒パルスを照射して液面から電子放出させた。放出された光電子を磁気ボトル型飛行時間分析器で測定し、運動エネルギーを分析した。ポンプ光・プローブ光の交差相関幅は 250-300 fs であった。

<結果・考察> 光電子エネルギースペクトルから算出された電子束縛エネルギー (eBE: electron Binding Energy) の時間変化を図 2 に二次元カラーマップとして示す。どの溶媒でも時間と共に eBE が上昇し、エネルギー的により安定な状態が生成していることを示している。また、4 つの溶媒を比較すると、アルコール溶媒の方が水よりも溶媒

和電子の寿命が長く、また最終的な収率が高いことがわかる。この特徴は、過去に報告された過渡吸収分光の結果と一致する[3]。我々は、これらの実験データを二つの異なる方法で解析した。一つは、図1に示した4段階反応を仮定した速度論的解析であり、他方は、ヨウ素の準安定励起状態からの電子脱離だけを速度論的に表現し、その後の溶媒和電子の拡散とヨウ素原子との再結合を全て平均中での拡散と再結合によって統一的に扱う解析である。長時間での溶媒和電子の濃度変化を記述するには、拡散モデルの方が合理的であるが、解析の結果得られた反応の描像はほぼ同じであった。

まず、 I^* から電子脱離する最初の反応ステップの時定数は、いずれの溶媒でも1ps以下と非常に短時間であり、軽水と重水の差は無く、アルコール溶媒が水よりも大きな値をとる。このころは、初期の溶媒和過程が I^* からの電子脱離に伴う、溶媒分子の並進運動による溶媒和構造再形成に支配されるためと考えられる。次に、Contact Pair 中間体への反応分岐比は水に比べてアルコールの方が低く、溶媒応答が遅いほど I^- の基底電子状態への内部転換が起こりやすいことが示唆される。最終的な溶媒和電子の収率はアルコールの方が軽水や重水よりも圧倒的に高く、これは一旦分離した電子とヨウ素原子の再結合速度の差を反映している。実際に、電子と中性のヨウ素原子の再結合過程を電子移動反応の遷移状態理論[6]で表すと、反応速度の頻度因子は溶媒の longitudinal relaxation time の逆数に比例することが示される。実験で観測された再結合反応の溶媒依存性は、この遷移状態理論の予測と良く一致する。平均場ポテンシャル中での拡散を解析すると、電子とヨウ素原子の間引力ポテンシャルの深さは H_2O , MeOH, EtOH でそれぞれ $2.4k_B T$, $1.4k_B T$, $0.92k_B T$ と推定された。

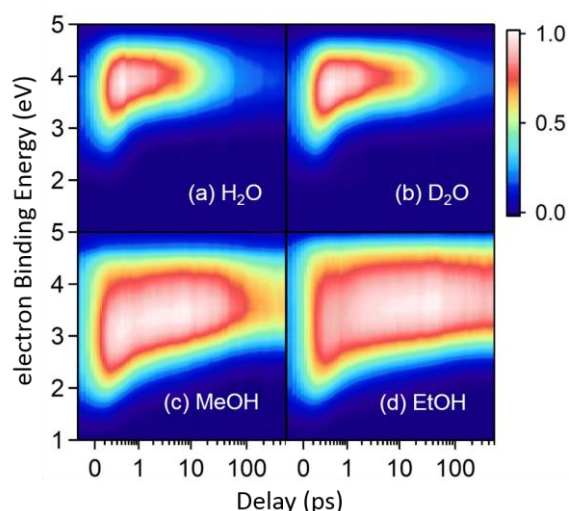


図2. 各溶媒におけるCTTS反応のeBE時間発展図

[参考文献]

- [1] H. Iglev et al., Chemical Physics Letters **403**, 198 (2005)
- [2] J. A. Kloepfer et al., J. Chem. Phys. **113**, 6288 (2000)
- [3] V. H. Vilchiz et al., Radiat. Phys. Chem. **72**, 159 (2005)
- [4] Y.-I. Suzuki et al., Chem. Sci. **2**, 1094 (2011)
- [5] M. H. Elkins et al., J. Chem. Phys. **142**, 234501 (2015)
- [6] L. D. Zusman, Chem. Phys. **80**, 29 (1983)