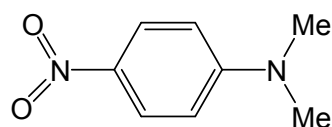
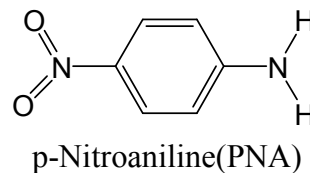


## 2P112

過渡回折格子法を用いたパラニトロアニリンの熱化過程に関する研究  
(京大院理\*, 京大 IIC\*\*) ○福田将典\*, 木村佳文\*\*, 梶本興亜\*, 寺嶋正秀\*

【序】溶液中で励起分子の振動エネルギー緩和がどのようなメカニズムで起こっているかを理解することは、溶液物理化学の中心課題のひとつである。これまで研究の多くは、過渡吸収法 (TA) などによる溶質分子の冷却過程の測定を行うものであった。われわれの研究グループでは最終的なエネルギーの受け取り手である溶媒分子の並進運動エネルギーをプローブすることにより、溶媒の立場からエネルギー散逸過程の研究を行ってきた<sup>(1)(2)</sup>。アズレンを用いた研究では、TG法と TA 法で得られる速度の比較から、溶質から溶媒分子へのエネルギー移動のメカニズムを検討した<sup>(3)</sup>。今回、p-Nitroaniline(PNA)および N,N-dimethylamino-p-Nitroaniline(DMPNA)のエタノール(EtOH)、アセトニトリル(MeCN)、および近年その特異的物性から注目されている常温イオン液体のひとつである 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate([BMIM][PF<sub>6</sub>])中での熱放出過程について TG 法による測定を行い、過去に報告されている TA 法から得られる冷却速度<sup>(4)</sup>との違いについて比較検討を行った。



【実験】DMPNA (Lancaster)、PNA (ナカライテスク) はエタノールで再結晶を行った。[BMIM][PF<sub>6</sub>]は文献に従い、合成し、実験前に真空で十分乾燥した。サンプルはいずれも 1mm セルで吸光度が 1.5 程度になるよう調整した。

TG 法では、二本のレーザーパルス (スペクトラフィジックス製 Spitfire, 390nm, 200nJ, 1kHz, 100fs) をサンプル上に照射することにより過渡的な回折格子を作る。光の強め合っているところで光反応が起こり、より多くの励起分子ができ、そのエネルギー失活により、溶媒が熱としてエネルギーを受け取る。すると溶媒の熱膨張により干渉縞に沿って過渡的に音波が発生する。この音波による媒体の振動を Bragg 条件を満たすように入れたプローブ光 (780nm) の強度をモニターすることにより捉えることができる。この音波の立ち上がりを詳細に解析することにより溶媒の熱化速度を決定することができる<sup>(1)(2)</sup>。

【解析および考察】図 1 に DMPNA の各溶媒での TG 信号例を示す。過渡吸収での結果によると PNA も DMPNA も光励起後 1ps 以内で電子基底状態の高振動状態へと移ることが分かっている。そのような場合、TG 信号は以下のように表せる<sup>(2)</sup>。

$$I_{TG}(t) = \left\{ \frac{1}{(D_{th}q^2)^2 + (qv_{sound})^2} \left[ \frac{k_{th}}{qv_{sound}} \sin(qV_s t) - \cos(qV_s t) \right] \times \exp(-d_a t) + \exp(-D_{th}q^2 t) \right\} - \frac{1}{(1/\tau_{temp})^2 + (qv_{sound})^2} \left[ \frac{1}{qv_{sound}\tau_{temp}} \sin(qV_s t) - \cos(qV_s t) \right] \times \exp(-d_a t) + \exp(-1/\tau_{temp} t) \right\}^2$$

$D_{th}$ : 熱拡散定数     $\tau_{temp}$ : 温度上昇速度     $q$ : 格子波数     $V_s$ : 音速     $d_a$ : 音波減衰定数  
アセトニトリルおよびエタノール中では PNA, DPNA ともこの式で再現することができ、温度上

昇は 1 成分で表せた (図 1 (A), (B)).  
得られた温度上昇速度を表 1 に示す。

過渡吸収法 (TA) ではアセトニトリル  
中での冷却過程は二つの過程がある。TG  
では各過程での放出する熱量の重み付  
けをした寿命が見えていると考えられ、  
その値は TA での値より 3ps 程度大きい  
値となった。エタノール中では過渡吸収  
ではひとつのプロセスしか観測されず、  
TG で得られた値よりでは 3~5ps 程度早  
い。いずれのケースでも TG での値が TA  
よりわずかに大きくなっており、プロ  
ブ分子の冷却過程と溶媒の温度上昇過  
程にはタイムラグがあることを示唆し  
ており、アズレンの場合と同じ傾向が観  
測された<sup>(4)</sup>。

一方、イオン液体中では PNA、DM  
PNA ともポンプ光強度が 200nJ 程度  
でも次第に TG 信号強度が弱くなって  
いくことが分かり、他の溶媒とは異なる反応  
が起こっていることが示唆される。  
100nJ 程度ではそのような傾向は見ら  
れなかったものの、TG 信号は 1 成分で  
再現することができず (図 1 (C))、遅  
い熱放出過程があることが分かった。ま  
た、イオン液体中では音速が早く音波の  
減衰も早くなった。講演では熱放出速度  
の溶媒依存性および溶質分子依存性、お  
よび過渡吸収との違いについて詳細  
に述べる予定である。また、イオン  
液体中での 2 つの熱放出過程の起源、  
数ピコの時間領域に見られるポピュ  
レーション変化による TG 信号成分  
の解析についても考察する予定であ  
る。

(1) N. P. Ernsting et al, *J. Chem. Phys.* **115**, 3256 (2001)

(2) M. Terazima et al, *J. Chem. Phys.* **109**, 603 (1998)

(3) M. Terazima et al, *J. Chem. Phys.* **110**, 11399 (1998)

(4) Y. Kimura et al, *J. Chem. Phys.* **in press** (2005)

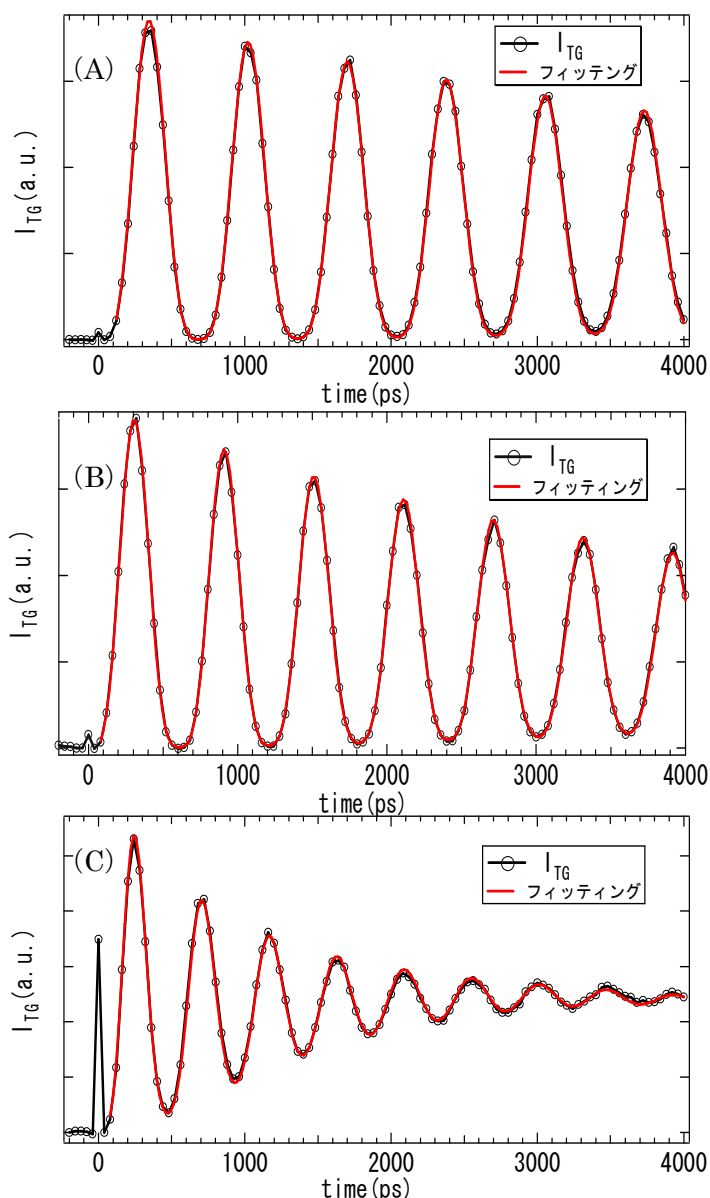


図 1 TG 信号の例 (A) DMPNA/ MeCN  
(B) DMPNA/EtOH (C) DMPNA/ [BMIM][PF<sub>6</sub>]

表 1 TG と TA の熱化速度と TA での強度比

溶媒	$\tau_{\text{temp}}$ (ps)	$\tau_1^{\text{TA}}$ (ps)	$\tau_2^{\text{TA}}$ (ps)	$a_1$
PNA/MeCN	12.2	1.63	12.4	0.46
PNA/EtOH	8.1	2.56		1
DMPNA/MeCN	9.2	2.63	11.3	0.61
DMPNA/EtOH	8.0	4.95		1