

時間分解分光法と溶液中の化学反応

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

岩田耕一

1. 序

溶液中での化学反応と気相中での化学反応は、溶質-溶媒相互作用の有無という点で大きく異なる。溶液中での溶媒分子は、熱浴として反応系にエネルギーを供給して反応の障壁を越えさせたり、逆に生成系からエネルギーを効率的に除去して生成系の安定に寄与したりする。また、反応分子同士が衝突するときの頻度、配向などにも周囲の溶媒分子が大きく影響する。

溶質-溶媒相互作用による揺動はピコ秒かそれ以下の時間領域で起こる。この時間領域でどのような現象が起こっているのかを探るためには、ピコ秒かそれより短い時間領域での時間分解測定が可能な分光法を用いて、系に与えた摂動がどのように緩和するかを観測することが有力な実験の手法となる。

われわれは、ピコ秒からサブピコ秒の時間分解分光法を用いて、溶液中の分子の動力学的二つの側面である(1)分子間エネルギー移動過程と(2)反応分子の拡散過程を観測してきた。いずれも巨視的な時間および空間領域では古くからよくモデル化されている現象である。これらの巨視的なモデルがどの程度微視的な領域にまで成立するかということは興味深いテーマである。全体として、巨視的なモデルがピコ秒の時間領域、分子レベルの空間領域までかなりよく成立するという結果を得た。

2. 分子間エネルギー移動[1]

2.1 ピコ秒ラマン温度計

ある分子に光を照射して、その分子の電子励起状態を生成する場合、照射する光の波長によって、電子状態の励起と同時に振動状態の励起も起こすことが出来る。目的とする電子励起状態の中の振動基底状態ではなく、電子励起状態の振動励起状態への遷移に相当するエネルギーの光を用いるのである。このような光励起が行われた場合、通常振動状態と電子状態は異なる時定数でエネルギー緩和する。溶液中においては、振動状態の緩和の方が電子状態の緩和より10倍以上速い場合が多い。

溶質分子が余剰な振動エネルギーを失ってより安定な状態に移るには、その分のエネルギーを他者に移動しなければならない。溶液中では、この場合の他者とは即ち近隣の溶媒分子である。冒頭でも述べたこの溶質-溶媒エネルギー移動は極めて効率的に起こり、化学反応の結果にまで影響を及ぼす場合もある。しかし、溶質-溶媒エネルギー移動を実験的に研究することは容易ではない。現段階で可能な研究手法

のうちの一つは、短い光パルスによって振動余剰エネルギーを与えた分子の振動エネルギーが溶液中でどのように緩和するかを観測するという方法である。溶液中での振動エネルギーの緩和に要する時間は10ピコ秒前後であるから、光パルスの時間幅は数ピコ秒程度かそれ以下であることが望ましい。

このような分子の冷却の動力学を研究する際には、ピコ秒の時間分解測定が可能な何らかの「温度計」があると便利である。筆者らは、近年ピコ秒時間分解ラマン分光計[2,3]を用いて測定したtrans-スチルベン分子の最低励起1重項(S_1)状態のラマンバンドを「ピコ秒ラマン温度計」として用いている[4]。 S_1 trans-スチルベンのラマンバンドのうち、 1570 cm^{-1} に観測されるものは、光励起後の時刻に応じてその位置を変える。また、溶液の温度を変えた場合もその位置を変える。さらに、時刻0(光励起時)での位置が、光励起の波長(振動余剰エネルギーの量)に依存して変わる。これらのことから、このラマンバンドの位置を温度計として用いることを考えた。

この場合、 1570 cm^{-1} のバンドの示す温度が分子全体の振動温度に対応するかどうかの問題となる。つまり、光励起後どの時点で振動エネルギーが分子内での局所平衡に達するかという問題である。この問題に対する興味は近年高まっているが[5,6]、一般的な回答は未だ与えられていないように思える。trans-スチルベンには72個の振動の自由度があり、この全てが平衡に達しているかどうかを実験的に明らかにすることは、現段階ではできない。われわれは、少なくとも5ピコ秒以降においては 1570 cm^{-1} のバンドの位置が示す温度が分子全体の振動温度を代表するものと仮定した。その根拠となったのは次のような実験事実である。

- (1)他のラマンバンドの位置の時間変化を測定すると、 1180 cm^{-1} 、 1240 cm^{-1} 、 280 cm^{-1} のバンドについては 1570 cm^{-1} と同様の時間変化が認められた。それ以外のラマンバンドは、測定誤差の範囲内で位置が変化しなかった。
- (2) 280 cm^{-1} のラマンバンドのアンチストークス散乱強度とストークス散乱強度の比を時刻に対してプロットすると、 1570 cm^{-1} のバンドの位置の示す曲線と誤差の範囲で一致した。
- (3)可視部に観測される S_n - S_1 吸収スペクトルの低エネルギー側のバンド強度(ホットバンドに対応する)の時間変化が 1570 cm^{-1} のバンドの位置の示す変化と一致した。

新たに手にした「ピコ秒ラマン温度計」を利用して測定したクロロホルム溶液中での S_1 trans-スチルベンの冷却曲線を次頁の図1に示す。図から、時刻0でスチルベンの温度が約65 K上昇し、10ピコ秒程度の時定数で冷却していく様子が分かる。

2.2 振動冷却過程の実測とモデル化[4]

われわれは、溶質-溶媒エネルギー移動と振動冷却の問題に取り組むために、どの

ような要因が溶質の冷却の速度を決定するのかを考えた。まず、冷却速度と溶媒の巨視的な熱伝導特性との相関の有無を探った。巨視的な熱伝導は、熱拡散方程式

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \kappa \Delta U \quad (1)$$

で記述される。ここで $U(x,y,z,t)$ は温度、 κ は温度拡散率(単位は $\text{K m}^{-2} \text{s}^{-1}$)である。溶媒の熱伝導特性を表すのに好適なパラメータは温度拡散率である。われわれは、ピコ秒ラマン温度計を用いて、複数のグループからの温度拡散率の実測値が報告されている10種類の溶媒の中で trans-スチルベン S_1 状態の振動冷却の速度を測定した。結果をまとめたのが図2である。

図2からは、溶質である S_1 trans-スチルベンの冷却速度と溶媒の巨視的な熱伝導特性との間に正の相関があることが読みとれる。これは当然の結果のようにも思えるが、なぜ溶質の冷却する速度が溶媒の巨視的な熱伝導特性の影響を受けるのかの理由は、自明ではない。

われわれは、図2で観測された結果を説明するために、溶質の持つ余剰エネルギーがど

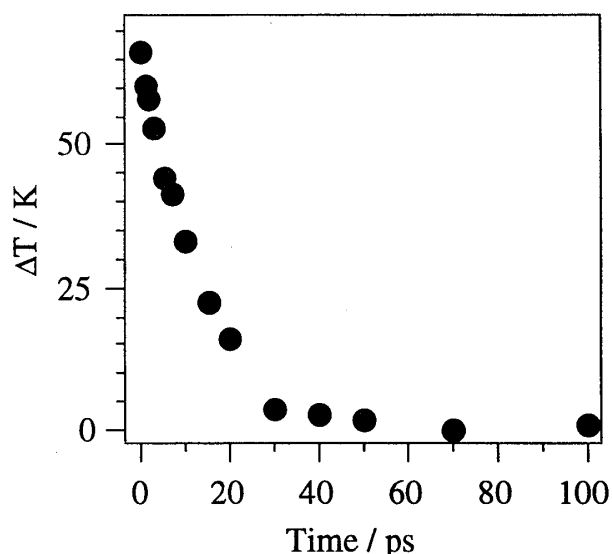


図1 クロロホルム溶液中での S_1 trans-スチルベンの振動冷却曲線

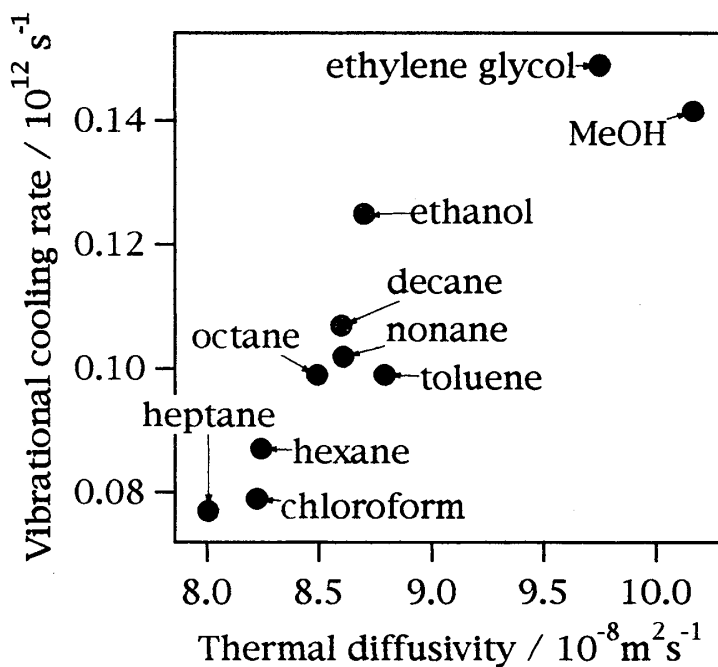


図2 S_1 trans-スチルベンの振動冷却速度と溶媒の温度拡散率

のように周囲に散逸するかについての簡単なモデルを作った。このモデルでは、溶質と第一溶媒和圏の溶媒との相互作用は、溶媒分子同士の相互作用よりも大きいと仮定する。光励起直後のように持っているエネルギーの量が溶質と溶媒とで異なる場合には、溶質から第一溶媒和圏の溶媒に、第一溶媒和圏の溶媒からさらに離れた溶媒にと順にエネルギー移動が起こるが、このときのエネルギー移動全体の速度は溶媒間のエネルギー移動の速度に支配されると仮定したのである。

前段で述べた考えをより定量化するために、熱拡散方程式の解で観測された冷却曲線を再現することを試みた。熱拡散方程式(1)は、時刻0での温度の空間分布 $U(x,y,z,t=0)$ を与えると解くことができる。温度拡散率 κ の文献値をそのまま用い、 $U(x,y,z,t=0)$ をパラメータとしてヘキサン溶液中での実測値を再現した。

最小二乗解析の結果、時刻0で原点 (trans-スチルベン分子の中心) に熱が局在化していると仮定すると、方程式の解は実測値をよく再現できなかった。これに対して、時刻0でtrans-スチルベンの大きさにある一定の溶媒層を加えた直方体の領域に熱が分布し、ここから熱伝導が始まると仮定した場合、実測値をよく説明できた。溶質に等方的に加える溶媒層の厚さの最適値は1.2 nmであった。

溶質-溶媒エネルギー移動が溶媒-溶媒エネルギー移動よりも速いという仮定に基づいた簡単なモデルで、測定結果をよく再現できたことになる。さらに、この結果は、少なくとも5ピコ秒以降の時間領域については、溶質から溶媒の第一層にかなりの熱が移動していることを示唆する。

2.3 溶媒和分子の数を数える

光励起直後に溶質のエネルギーのうちのかかなりの部分が溶媒に移動していることは、他の実験値からも推定できる。trans-スチルベン1分子の温度を室温付近で ΔT 度上昇させるために必要なエネルギーは、全ての振動が調和的であると仮定すると

$$E(\Delta T) = \frac{3}{2}k\Delta T + \frac{3}{2}k\Delta T + \sum_{j=1}^m h\nu_j \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_j}{k(T+\Delta T)}\right) - 1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right) - 1} \right) \quad (2)$$

で表される。ここで、 k はBoltzman定数、 n は分子内振動の振動数である。この式の第一項、第二項、第三項はそれぞれ並進、回転、振動の自由度を表す。この式から逆に、ある余剰エネルギーを S_1 trans-スチルベンの与えた場合、何度の温度上昇が期待されるかを見積もることが出来る。

図1に示したクロロホルム溶液の場合、測定の際に S_1 trans-スチルベン1分子に与

えられた余剰エネルギーは 2800 cm^{-1} だった。実際に観測された時刻0での温度上昇は約65 Kである。ところが、式(2)によると、 2800 cm^{-1} の余剰エネルギーから期待される温度上昇は、約140 Kである。この不一致は、時刻0（実際にはレーザーの時間幅があるので2から3ピコ秒以内）ですでにかなりのエネルギーが溶媒に散逸してしまっていることを裏付ける。trans-スチルベン分子1個を室温から65 K温度上昇させるのに必要なエネルギーの量は 1140 cm^{-1} であるから、与えられた 2800 cm^{-1} との差、 1660 cm^{-1} が既に溶媒に移動してエネルギーの量である。

では、時刻0にエネルギーを受け取ることの出来る溶媒分子は一体何個あるのだろうか。ここで、第一溶媒和圏の溶媒分子と溶質分子が熱平衡に達していて、その温度が溶質と同じであると仮定する。その場合、溶媒分子の比熱が分かれば、 1660 cm^{-1} のエネルギーを分け合って65 Kの温度上昇を示すには何個の溶媒分子が必要かを見積もれる。

ここで問題となるのは、2から3ピコ秒という短時間でのクロロホルム分子の比熱がどのような値を取るかが未知であることである。溶液中で並進、回転、振動の各自由度にあるエネルギーが相互に変換するのに要する時間がどの程度であるのかをわれわれは知らないのである。今回の考察では、二つの極端な例を考えた。まず、光励起後2から3ピコ秒で、溶媒分子の並進と回転の自由度のみが溶質からのエネルギーを受け取ると仮定すると、クロロホルム1分子を65 K温度上昇させるのに必要なエネルギーは 140 cm^{-1} となる。これに対して、並進・回転・振動の全ての自由度を65 K上昇させるのに必要なエネルギーは 340 cm^{-1} である。前者の場合、 1660 cm^{-1} のエネルギーを引き受けるのに必要な溶媒分子の数は12個であり、後者の場合は5個となる。

光励起2から3ピコ秒以内に溶質からエネルギーを受け取る溶媒分子の数は、5個から12個の間と推定される。この時間領域に溶媒分子が動くことの出来る距離は0.1 nm程度であり、溶媒同士が相互に位置を交換する確率は小さい。このため、推定された5個から12個という数字は、そのまま第一溶媒和圏にある溶媒分子の数と考えられる。

3. ピコ秒での物質拡散運動

3.1 ピコ秒で分子は拡散するのか

溶液中での二分子反応の速度を議論する場合、気相中での反応速度論では考慮しなくてもよい要因についても考えなくてはならない。溶液中では、反応分子同士が会うまでの並進運動が単純な直線運動ではない。溶液中での巨視的な分子運動は通常拡散過程として記述されるものである。ただし、熱拡散の場合と同様、分子の拡散過程がどの程度微視的な領域までよいモデルであるのかは必ずしも明らかでな

い。

試みに代表的な溶媒の純液体について1ピコ秒での拡散距離を見積もってみる。拡散係数がメタノールの場合で $2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、四塩化炭素の場合 $1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であるから、1ピコ秒での拡散距離はそれぞれ0.11 nm、0.088 nmと見積もられる。2から3ピコ秒程度の時間領域での溶液中で分子運動を拡散と考えることができるかどうか微妙なところである。

われわれは最近、この問題に対して理論と計算機実験を用いて積極的にアプローチしている伊吹らの結果[7]を知った。しかし、少なくともわれわれの知る限り、実験的に2から3ピコ秒の時間領域でこの問題を研究した例はない。

3.2 trans-スチルベンでの実験とSmoluchowskiの理論[8,9]

四塩化炭素溶液中でスチルベンに紫外光を照射すると、光励起によって生成した S_1 状態は約3ピコ秒で失活する。われわれは、この現象を偶然見出し、これがスチルベンと四塩化炭素の光によって誘起される二分子反応によるものであると結論した。

この光化学反応は次のような点から考えて、溶液中の二分子反応を研究する際の典型的な例となり得る。

- (1) 中性分子同士の反応であり、反応分子間のクーロン力を考慮しなくてもよい。
- (2) 光による結合開裂・再結合反応と異なり、反応分子の空間的分布が均一である。
- (3) 四塩化炭素の形状が等方的である。

一般に、溶液中の二分子反応で反応分子同士が会合してから反応速度定数が十分大きい場合、その反応は「拡散律速反応」と呼ばれる[10]。拡散律速反応の最も基本的な定量的モデルには、Smoluchowskiの理論がある。Smoluchowskiの理論では、一方の反応分子Aから距離Rの地点にもう一方の反応分子Bが到達すると、その瞬間確率1で化学反応が起こると考える。反応速度定数は、単位時間に距離Rの球面上に反応分子Bが何個到達するかで決まる。この数は、時刻0で距離Rの外側での反応分子Bの存在確率が位置によらず一定であるとして、拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (3)$$

を解くことで求められる。ここでCは分子の存在確率、Dは拡散係数である。このような手続きで求めた速度定数は、時間に依存する次の形となる。 N_A はアボガドロ数である。

$$k(t) = 4\pi R N_A D \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (4)$$

もしも、分子Aが S_1 状態にあるときにのみ分子Bと化学反応を起こすとする、時刻0での瞬間的な光励起によって生成した分子Aの S_1 状態は、分子Bとの反応によって消滅する。 S_1 状態の減衰の動力学は、 S_n - S_1 吸収スペクトルやけい光スペクトルの時間変化によって観測可能である。もし S_1 状態の分子Aと分子Bとの化学反応の速度定数が式(4)で表されたとすると、 S_1 状態の減衰は

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\int k(t) dt\right) \quad (5)$$

で表される。

本節で述べている光化学反応の場合、分子Aがtrans-スチルベン、分子Bが四塩化炭素である。その S_n - S_1 吸収の時間変化の実測値は図3のようになる。図3の実測値は単一指数関数による減衰では説明できない。しかし、式(5)を実測値にあてはめると、最も小さな二乗誤差を与える距離 $R=0.42$ nmのときに実測値はよく再現される。

3.3 ビフェニルでの実験

trans-スチルベンと同様の光化学反応はビフェニルでも見出された。ビフェニルの場合は、四塩化炭素溶液中での S_1 状態の失活の動力学をアップコンバージョン法を用いた時間分解けい光分光法で測定した。trans-スチルベンの場合と同様、減衰曲線は単一指数関数では説明できなかった。Smoluchowskiの時間に依存した速度定数(3)を導入して初めてよく説明できた。この場合、距離 $R=0.39$ nmのときに最も小さな二乗誤差を与えた。

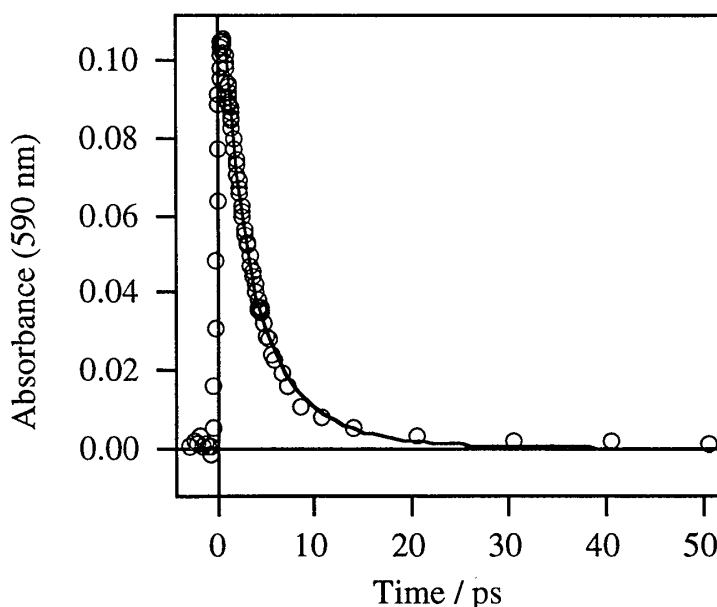


図3 四塩化炭素溶液中でのtrans-スチルベンの S_n - S_1 吸収強度の時間依存性

3.4 ピコ秒での「拡散」

trans-スチルベンと四塩化炭素、およびビフェニルと四塩化炭素の反応の双方の場合で、観測された特徴的な減衰曲線が単一指数関数による減衰では説明できず、Smoluchowskiの理論でよく説明できた。唯一のフィッティングパラメータである距離 R の最適値は0.42 nmと0.39 nmであった。これらの値はどの程度現実的な値であろうか。

距離 R の実際の値を見積もってみる。ただし、Smolchowskiの理論で球対称な拡散を仮定しているのに対応して、この見積もりでも実際には球形ではないtrans-スチルベンやビフェニルを球であると仮定している。

まず最も単純に分子容を考える。スチルベンとビフェニルは比重がそれぞれ0.97と1.04だから、分子容は 0.31 nm^3 と 0.25 nm^3 になる。これはそれぞれ、半径0.41 nmおよび0.39 nmの球に対応する。実際は三次元の空間を球のみで埋め尽くすことはできないから、空隙の寄与も考えなければならない。結晶の最密充填の場合の充填率0.71を利用すると、スチルベンとビフェニルの半径 R はそれぞれ0.37 nmと0.35 nmとなる。

言うまでもなく、Smoluchowskiの理論はゼロ次近似とも言うべきモデルであって、ここからさらに精密な議論を展開するには注意を要する。しかし、単純なモデルではあるが、溶媒分子の拡散係数の文献値を用いて実際に観測された反応の動力学がよく再現され、しかも再現のために必要なパラメータの最適値が極めて現実的な値となった。このことは、2から3ピコ秒で完了する溶液中の二分子反応について、拡散律速反応のSmoluchowskiの理論を適用することがあながち間違いではないことを示している。つまり、2から3ピコ秒の時間領域では、溶液中の分子運動を拡散として記述できる場合があることを示している。

4. 結語

分子間エネルギー移動、反応分子の相対的運動の両方において、2から3ピコ秒およびそれ以降の時間領域では熱拡散あるいは分子拡散がかなりよいモデルになっていることを実験的に示した。ただし、これはあくまで特定の分子系に関する結果であり、この結論がどの程度普遍的なものであるのかは分からない。より普遍的な描像を得ることが、今後の課題である。

謝辞

本稿で述べた内容のうち、trans-スチルベンに関する研究は濱口宏夫教授(東京大学)、ビフェニルに関する研究は竹内佐年博士および田原太平助教授(分子科学研究所)との共同研究である。この場を借りて御礼申し上げる。

引用文献

主として総説を引用した。

- (1) 岩田耕一、化学と工業 **50**, 131 (1997).
- (2) 岩田耕一、浜口宏夫、分光研究 **44**, 61 (1995).
- (3) H. Hamaguchi and T. L. Gustafson, Annu. Rev. Phys. Chem. **45**, 593 (1994).
- (4) K. Iwata and H. Hamaguchi, J. Phys. Chem. A **101**, 632-637 (1997).
- (5) 岡本裕巳、分光研究 **47**, 209 (1998).
- (6) 水谷泰久、生物物理 **220**, 256 (1998).
- (7) 伊吹和泰、化学と工業 **51**, 139 (1998).
- (8) K. Iwata and H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett. **261**, 208 (1996).
- (9) K. Iwata and H. Hamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 2677 (1997).
- (10) S. A. Rice, "Diffusion-Limited Reactions", Chemical Kinetics vol 25, Elsevier (Amsterdam, 1985).