

平成22年 5月 28日現在

研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2007～2009
課題番号：19350010
研究課題名（和文） 超高速分光法と理論解析による超臨界水中での分子内電荷移動過程の解明
研究課題名（英文） Elucidation of intramolecular electron transfer reaction in supercritical water by using the ultrafast spectroscopy and theoretical analysis
研究代表者 木村佳文 (KIMURA, YOSHIFUMI) 京都大学・大学院理学研究科・准教授 研究者番号：60221925

研究成果の概要（和文）： 臨界温度以上の超臨界状態の水（超臨界水）の示す特異性を明らかにするため、光によって分子内で電荷移動を起こす分子を題材としてとりあげ、超臨界水中での電子状態や構造、また光励起によって生じる電荷移動状態のダイナミクスを種々のレーザー分光法と理論解析を駆使して研究した。その結果、水素結合性の超臨界流体での溶質溶媒分子間水素結合の様子や、電荷移動反応速度ならびに振動緩和速度の詳細を世界で初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）： In order to clarify the specialties of water above the gas-liquid critical temperature (supercritical water), we have selected the molecules which shows the intra-molecular charge-transfer as target, and studied the electronic states, structure, and electron transfer dynamics which is induced by the photo-excitation, using various kinds of laser spectroscopy and theoretical calculations. We have clarified for the first time the hydrogen-bonding between solute and solvent in protic supercritical fluids, and the details of the electron transfer reaction and the vibrational energy relaxation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：超臨界水・電荷移動反応・超高速レーザー分光・ラマン分光・RISM-SCF

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 臨界点(374℃、22.1MPa)近傍の高温高压の超臨界、亜臨界状態の水は、従来の溶媒では実現困難であった酸化反応や還元反応を効率よくおこなえる新しい反応環境として

着目され、実用化に向けた多くの研究が進められている。一方、超臨界水中での反応の物理化学的基礎となる分光研究は、非常に立ち遅れていた。これまで、バルクの超臨界水の構造や水素結合特性、そのダイナミクスに関

しては NMR や X 線回折、ラマン分光などを通して研究が進められてきた。一方で、超臨界水中の分子に対する分光研究の多くが、吸収スペク

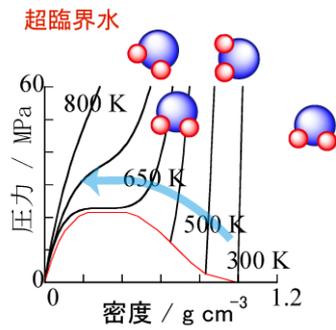
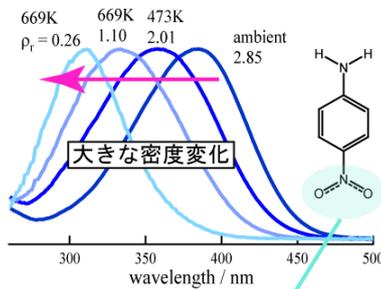


図 1. 超臨界水の相図

トルや蛍光スペクトルのピークシフトなどの比較的容易に測定できる物性に限られており、誘電連続体モデルの予測と比較して、溶質近傍での溶媒和数(いわゆる局所密度)を議論するものがほとんどであった(例えば Minami et al., *PCCP*, **8**, 2257 (2006))。このような手法では水の溶媒和の特異性を明らかにすることはできない。なぜなら、水は強い水素結合能力をもっており、溶媒和される置換基に特異的な相互作用を行うはずであり、電子状態のエネルギー差を反映する吸収や蛍光スペクトルのピーク位置の解析では置換基特異的な情報は十分に反映されないからである。

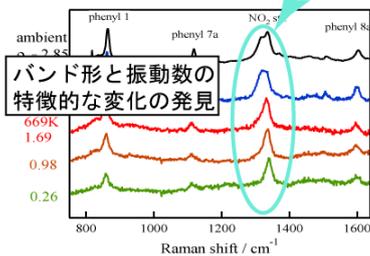
“伝統的”な超臨界水の分光研究

pNAの吸収スペクトル



研究の展開

超臨界水中での共鳴ラマン



新展開

実験

光励起ダイナミクス  
溶媒和 電子移動 振動緩和

超臨界水での水和構造  
理論

図 2. 研究の経緯と本研究の枠組

(2) 研究代表者は、このような超臨界水の研究の現状を鑑み、超臨界水中での分子の振動スペクトルやエネルギー散逸速度を評価することにより、水素結合に代表される水和構造の詳細を明らかにする試みを進めてきた。本研究開始までに、①種々の分光法が適用可能な高温高压セルの開発を行い(Kimura et al., *Rev. High Press. Sci. Technol.*, **16**, 87 (2006))、②超臨界水中での p-ニトロアニリン(pNA)の共鳴ラマンスペクトルの測定に世界で初めて成功した(Fujisawa et al., *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 303 (2006))(図 2 参照)。その結果、ニトロ基の伸縮振動スペクトルの温度・密度依存性は非常に複雑であり、置換基ごとの溶媒和環境の特異性が明らかとなっていた。

2. 研究の目的

本研究では、以上のような研究の流れを背景に、超臨界水中での電子・振動スペクトルならびにその緩和ダイナミクスの特徴を包括的に理解することを目的として、実験家(研究代表者・木村)と理論家(研究分担者・佐藤)が協力して超臨界水の分子の超高速光励起緩和過程に対する総合的なアプローチをおこなうことを目的とした。

pNA のような分子内に電子供与型の置換基と電子吸引型の置換基をもつ分子では、電子励起状態と基底状態で分子内の電荷分布が大きく異なるため、その光励起緩和過程において溶媒和、逆電子移動、振動緩和など多様な現象が観測される。これらのプロセスを超高速分光法(1)により測定し、理論解析(2)と比較を行う。

(1)光励起緩和過程の超高速過渡吸収測定

図 3 に pNA 分子の光励起サイクルを簡単に示す。過渡吸収スペクトルの詳細①ホールバーニングや励起状態スペクトルシフト、②基底状態のブリーチリカバリー、③ホットバンドの減衰速度などを調べることで、①溶媒和とダイナミクス、②逆電子反応速度、③基底状態における振動緩和速度などを評価する。

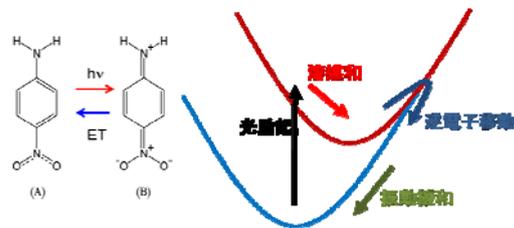


図 3. pNA 分子の光励起緩和過程

(2)RISM-SCF 理論に基づく電子・振動状態計算

超臨界水中での溶質分子の振電状態に関

する RISM-SCF によるアプローチをおこなう。pNA ぐらいの大きさの分子になると、QM/MM のような量子論的動力学計算を高精度量子化学に基づいて行うことは、現時点ではコストと時間がかかりすぎるために現実的ではない。RISM-SCF 法は溶液構造を動径分布関数理論に基づき近似的に計算する手法であり、計算時間においてメリットがある(Sato et al., *J. Phys. Chem. A* **106**, 2300, (2002))。理論的に見積られる自由エネルギーや溶媒和再配向エネルギー、振動スペクトルの情報等を実験結果との詳細な比較を進めることで、超臨界水での水和の分子論的描像を得る。

### 3. 研究の方法

#### (1)超高速過渡吸収測定

過渡吸収測定は pNA 分子に対して行った。図 4 に実験装置の概要を示す。励起光には Ti:Sapphire 再生増幅器からの出力の倍波(400 nm)を用い、プローブ光には基本波(800 nm)のパルス光を CaF<sub>2</sub> 板に集光することで得られる白色光パルスを用いた。シャッターを用いて、ポンプ光の有・無のスペクトルを測定し、その差スペクトル( $\Delta OD$ )を評価した。時間分解スペクトルはディレイラインを用いてポンプ光に対するプローブ光の到達時間を遅延させることによって測定した。白色光

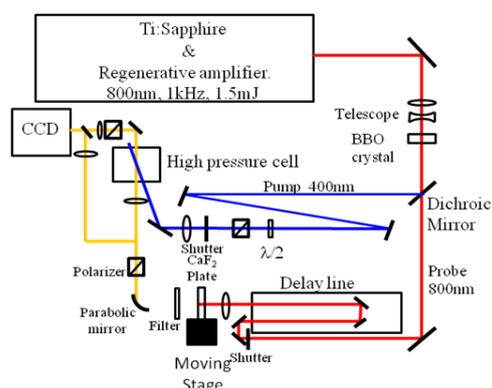


図 4. 超高速過渡吸収システム

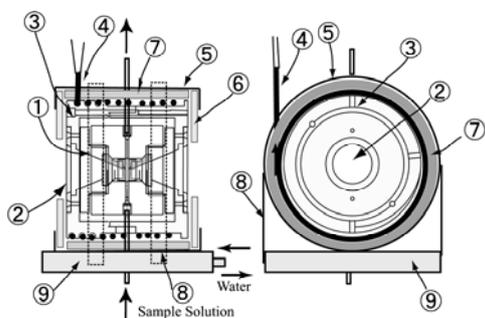


図 5. 高温高压セルの概略図。①セル本体。②石英ガラス板。③加熱用ジャケット。④ヒーター。⑤カバー。⑥断熱材。⑦ロック。⑧バンド。⑨台座

の群速度分散の補正は pNA 水溶液の光 Kerr 効果シグナルを観測し、その各波長への到達時間を求め、三次関数によりフィットした補正曲線を用いて行った。測定には、独自に開発された種々の分光法に適用可能な高温高压セルを用いた(図 5 参照)。サンプルは実験条件によって 0.1~1mmol の濃度範囲で調整し、アルゴンガスによって脱気後セル中に流速 0.8ml/min でフローした。40MPa の定圧下において、温度は 298~664K、密度にして 1.01~0.56g/cm<sup>3</sup> の変化領域で観測を行った。

#### (2)ラマン測定

超臨界水中での分子の構造変化を調べるため、ラマン分光法をもちいて超臨界水中の分子の振動スペクトルを測定した。pNA に加えて、分子内に溶媒と強く水素結合する置換基をもつアミノベンズニトリル(ABN)の CN 伸縮振動に着目して測定を行った。図 5 に示す高压セルをもちいて、514.5nm のアルゴンイオンレーザーを光源としてラマン測定をおこなった。

#### (3) RISM-SCF 理論に基づく電子状態計算

RISM-SCF-SEDD 法により、ABN の電子状態について詳細な評価をおこなった。同法は液体の積分方程式 (RISM) を用いることにより、高精度電子状態計算と溶媒和を結び付けて議論できる点が大きな特長である。実験が行われた温度および密度に設定して水、メタノール中での基底状態、第一 (S<sub>1</sub>) および第二 (S<sub>2</sub>) 電子励起状態の計算を CASSCF および MCQDPT を基にした RISM-SCF-SEDD 法で行った。また、これらに先立ち孤立分子系での計算も行い、計算の妥当性を確かめた。

### 4. 研究成果

#### (1)pNA の光励起緩和過程

図 6 に高压セルをもちいて過渡吸収信号を測定した一例を示す。光励起直後に基底状態の減少によるブリーチ信号(400nm 付近)と励起状態の誘導放出(500nm)付近が観測される。1ps 程度のオーダーで、電荷分離した電子励起状態から振動励起された基底状態へと遷移し、基底状態のホットバンドによる吸収(450nm 付近)が観測される。そして数ピコ秒のオーダーで電子基底状態での振動緩和がおり、元の状態へともどる。これらの時定数を詳細に求めるため、短波長側と長波長側の信号をそれぞれ積分し、その時間変化を装置応答関数とコンボリューション解析をおこなって、基底状態への逆電子移動反応速度 (k<sub>et</sub>)、また基底状態における振動緩和速度 (k<sub>VER</sub>)を求めた。

得られた逆電子移動反応速度を、Marus の理論に基づき、次式で検討した。

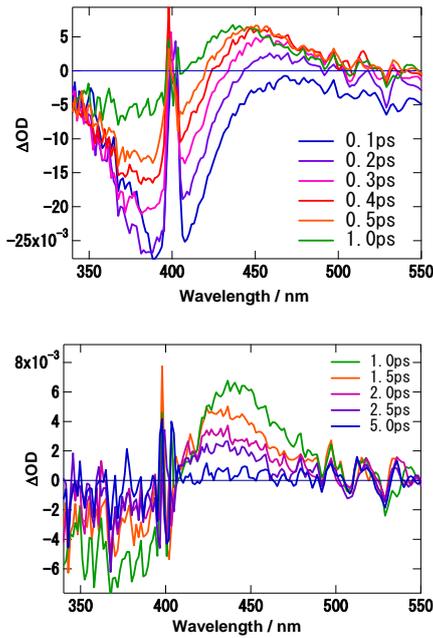


図6 40MPa, 298KでのpNAの過渡吸収スペクトル。400nm近辺のスパイク状の信号は励起光の散乱によるもの。

$$k_{et} = \frac{2|V_{et}|^2}{\hbar^2} \text{Re} \int_0^\infty dt \prod_i \{ \langle 0_i | 0_i(t) \rangle \} \exp[i\omega_{eg}t - g(t)]$$

ここで $\omega_{eg}$ は反応の自由エネルギー変化であり、 $\langle 0_i | 0_i(t) \rangle$ は分子内振動のパラメーターである。 $g(t)$ が溶媒和関数をあらわす。ここでは溶媒和関数は連続体モデルに基づき水の誘電率から評価し、分子内振動のパラメーターはメタノールでの評価を参考にして、常温での水の吸収スペクトルを再現するように決め、今回測定した領域では変化しないと仮定し、吸収スペクトルから各温度圧力条件での $\omega_{eg}$ を求めた。はじめの二つの過程は、超臨界水条件化では必ずしも成り立たないが、第一段階での粗い近似とみなして計算した。

図7に実測値と計算値の比較を示す。速度定数は常温での値を基準としてある。図に示

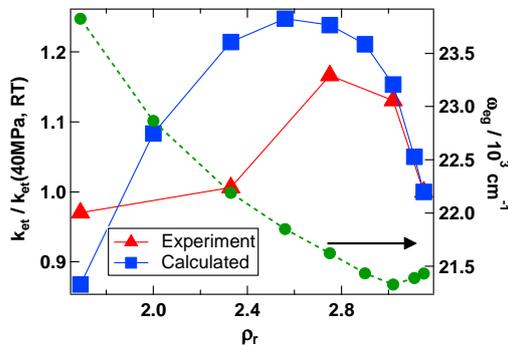


図7 実測の逆電子移動反応速度定数と Marcus 理論による予測との比較。 $\omega_{eg}$ の密度変化もプロットしてある。 $\rho_r$ は溶媒の臨界密度( $\rho_c$ )による換算密度( $\rho/\rho_c$ )。

されるように、計算結果は変化を過大に評価するものの、測定した範囲での挙動を大まかに再現している。計算の詳細から速度の極大は、温度による加速と自由エネルギーの増大による減速の競合で起こっていることがわかった。また計算ではさらに密度の低い領域での速度定数の急激な減少を予測している。このような反応速度の変化をもたらす、自由エネルギーの変化の原因については、理論的計算の章(3)で解説する。

一方で図8には振動緩和速度の変化を示す。図に示されるように振動緩和速度は明らかに極大値を示す。最も単純なモデルである Isolated Binary Collision (IBC) モデルでは、次式で緩和速度の密度温度変化が評価できる。

$$k_{VER} \propto \rho \sigma^2 \sqrt{8\pi k_B T / \mu} g(\rho, T, \sigma) P(T)$$

ここで $\rho$ は溶媒の密度、 $\sigma$ は衝突断面積、 $g(\rho, T, \sigma)$ は衝突距離における動径分布関数、 $P(T)$ は衝突あたりに失うエネルギーの割合を示す。常識の右辺は、基本的に衝突頻度 $Z$ に比例する。図に示されるように、衝突頻度は類似の挙動を示しており、密度減少と温度上昇の競合が極大値をもたらしていることがわかる。単純な衝突頻度からのずれは、溶質溶媒の水素結合によって、密度の低い領域では局所密度増加が生じているためであると考えられる。その詳細は(2)のラマンの測定の結果で議論する。

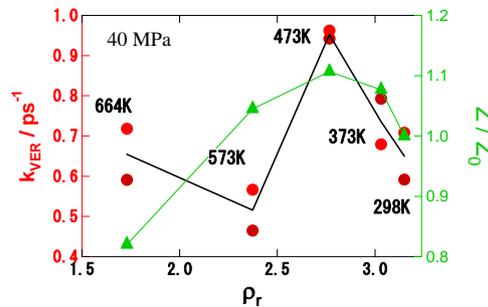


図8 振動緩和速度と衝突頻度との比較

また振動緩和に関連して、我々は超臨界アルコール中で時間分解蛍光をもちいた手法により、電子励起状態でのペリレン分子の振動緩和速度の評価をおこなった。その結果、緩和速度の密度変化は、溶媒分子間の水素結合の指標と類似の挙動を示すことが明らかとなった。すなわち、ペリレンのような $\pi$ 電子系においても分子間の水素結合が重要な役割を果たしていることが示唆された。

## (2)pNA および ABN の局所構造変化

図9にpNAのNH<sub>2</sub>伸縮振動数のシフトを超臨界メタノール中で測定した結果を示す。残念ながらNH<sub>2</sub>バンドが水の強いOHバンドに隠されることと、pNAの溶解度がそれ

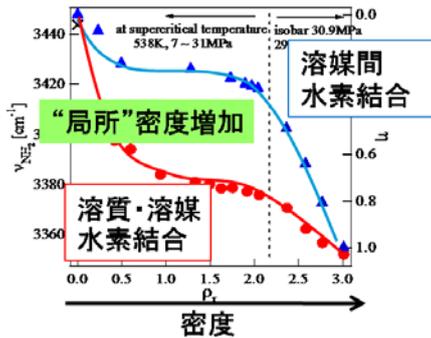


図 9. メタノール中での pNA 分子の NH<sub>2</sub> 伸縮振動数の密度変化

ほど大きくないために超臨界水中での NH<sub>2</sub> 振動の評価は困難であった。

図 9 に示されるように、NH<sub>2</sub> 伸縮振動数は低密度領域で非常に大きく変化し、その後中密度領域で変化が小さくなったのち、高密度領域でさらに大きく変化する。これらの変化の様子を NMR からみつめた溶媒分子間の水素結合の強さと比べると臨界密度付近での溶質溶媒分子間の水素結合が非常につよく、局所的な相互作用が顕著に現れていることがわかる。

一方図 10 は ABN 分子の CN 伸縮振動を測定した結果である。実測のシフトは臨界密度付近で反転するという非常に興味深い結果が得られている。しかしながら、CN 伸縮振動のシフトは、溶質溶媒分子間の水素結合以外に、分子間の斥力、双極子双極子相互作用、ホットバンドの寄与の影響を受ける。これらの因子を適切な方法で評価したところ、基本的には分子間引力による低振動シフトが支配的であるが、室温付近の水では CN 基と水との間の強い水素結合によりシフトが反転することが明らかとなった。

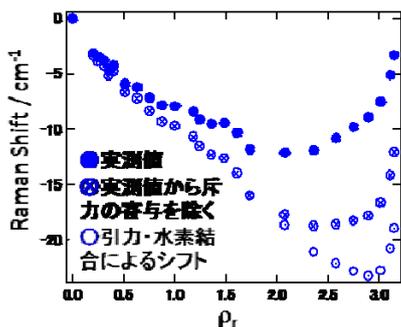


図 10. 超臨界水・亜臨界水中での ABN の CN 伸縮振動の密度変化

### (3) RISM-SCF 理論に基づく溶媒和の評価

RISM-SCF-SEDD 法で CASSCF および MCQDPT 計算を実行し、溶液中の ABN の S<sub>1</sub> および S<sub>2</sub> 状態への励起エネルギーの密度変化を計算した。図 11 に示すように、密度上昇に伴って S<sub>2</sub> への励起エネルギーに顕著な低下が見られ、実験結果を正しく再現して

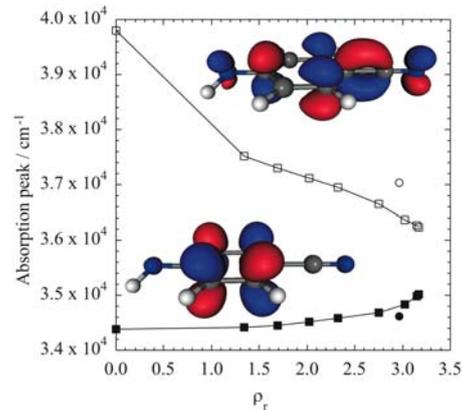


図 11. RISM-SCF-SEDD 法で計算した ABN の超臨界水中での第一、第二励起状態への吸収スペクトルの密度変化

いる。これは基底状態および電子励起状態それぞれにおける溶媒和効果が複合的に働いた結果であることが分かった。こうした溶液内分子の高精度計算を密度変化に対して均質に行うことは、他の方法では事実上不可能であり、その意味でもこの計算結果の意義は極めて大きい。

### (4) 今後の展望

以上のように、今回超臨界水中での電荷移動プロセスに対して世界ではじめて超高速過渡吸収分光法を適用し、逆電子移動反応ならびに振動緩和速度の評価に成功した。また、ラマン分光法により超臨界水中での水素結合がもたらす溶質分子の構造変化をとらえ、さらに電子状態の変化を溶媒分子の分布関数を取り入れた形で評価することに成功した。こうした意味で、本研究は、当初の予定を必ずしもすべて達成することはできなかったが、超臨界水の溶媒和に関連して一定の成果を上げることができたものと認識している。以下、今後どのような展望を持ち、また現時点で実際にどのように研究を継続しているかについて簡単に記述する。

①超臨界状態における分子に対する超高速誘導ラマン測定(FSRs)を行うことを当初目標として掲げていたが、現時点でまだこれに関しては結果が得られていない。研究が遅れている要因としては、超臨界条件下での過渡吸収測定が予想以上に困難を極めるものであったこと、また大学の都合により最終年度途中でいったん実験室を移動しなければならず、これによって研究が大幅に遅れたことが挙げられる。現在、FSRSを進めるべく実験装置の開発を進めており、この結果が得られれば反応ダイナミクスについて飛躍的に理解が深まるものと期待される。

②超臨界の低密度領域における測定は現時点でまだ満足のいくデータが得られていない。これは吸収波長シフトにより励起波長を

変える必要があり、現有のシステムでは十分な励起パワーが得られないことに起因する。現在この点に関してシステムの改良を進めており、低密度領域での測定を行う予定となっている。理論的にも大きな変化が期待される領域であるので、この点を明らかにする意義は大きい。

③溶媒和分子の吸収スペクトルに対して、本課題で開発した理論が極めて有効であることが実証できたので、今後他の分子系への展開を進めたい。一方で振動スペクトルに関しては、自由エネルギー面に対する勾配が最も簡単な考え方である。しかしながら、溶質分子の自由度に対するこうした断熱的な取り扱いには必ずしも現実の系を正しく反映しない。異なる時間スケールで特徴づけられる多数の自由度が混在する場合に、これを統一的に扱える(分子シミュレーションではない)理論的枠組みが、凝縮系の理解を更に深める上で必要であることが本課題の取り組みを通して明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

1. D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, Y. Kimura, "Aqueous Solvation of *p*-aminobenzonitrile in the Excited States: A Molecular Level Theory on Density Dependence", *J. Phys. Chem. B* **114**(2), 910-914 (2010). 査読有
2. K. Osawa, T. Fujisawa, M. Terazima, Y. Kimura, "The spectroscopic study on solvation of charge transfer molecules in supercritical water", *J. Phys. Conf. Ser.* **215**(1), 012089(1-5) (2010) 査読有.
3. I. Kobayashi, S. Nagao, M. Terazima, Y. Kimura, "Vibrational energy relaxation of perylene in supercritical alcohols", *J. Phys. Conf. Ser.* **215**(1), 012092(1-4) (2010). 査読有
4. 木村佳文, "ラマンスペクトルからみたイオン液体・超臨界水の溶媒和", *分子シミュレーション研究会会誌アンサンブル*, **11**(2), 8-13 (2009). 査読有
5. K. Osawa, T. Hamamoto, T. Fujisawa, M. Terazima, H. Sato, Y. Kimura, "Raman spectroscopic study on the solvation of *p*-aminobenzonitrile in supercritical water and alcohols", *J. Phys. Chem. A*, **113**(13), 3143-3154 (2009). 査読有
6. T. Fujisawa, M. Terazima, Y. Kimura, "Solvent effects on the local structure of *p*-nitroaniline in supercritical water and supercritical alcohols", *J. Phys. Chem. A*, **112**(24), 5515-5526 (2008). 査読有

[学会発表] (計 17 件)

1. 大澤浩二, 寺嶋正秀, 木村佳文, "超臨界水中での超高速逆電子移動反応過程の観測", 第 32 回溶液化学シンポジウム、朱鷺メッセ、新潟、2009.11.18-20.
2. H. Sato, C. Kikumori, S. Sakaki, "Coronene-Transition Metal complex: view from quantum chemistry and statistical mechanics for solvation effect", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Rhodes, Greece, 2009.9.29-10.4. (Invited)
3. K. Osawa, T. Fujisawa, M. Terazima, Y. Kimura, "Spectroscopic Study of Solvation in Supercritical Water and Supercritical Methanol", Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50, International Conference on High Pressure Science and Technology, Odaiba, Tokyo, 2009.7.26-31.
4. 大澤浩二, 濱本拓也, 藤澤知績, 寺嶋正秀, 木村佳文, "超臨界水中における *p*-アミノベンジニトリルの溶媒和", 第 2 回分子科学討論会, 福岡国際会議場, 福岡, 2008.9.24-27.
5. Y. Kimura, K. Osawa, T. Fujisawa, M. Terazima, "Raman Spectroscopic Study on the solvation in supercritical water and supercritical alcohols", EMLG/JMLG Annual Meeting 2008, Lisboa, Portugal, 2008.8.31-9.4.
6. Y. Kimura, "Spectroscopic Study on Solvation, Reaction and Molecular Dynamics in Supercritical Fluids", Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan, Fukuoka, Japan, 2007.11.21-25 (Invited)

[その他]

ホームページ

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hikari/Kimura0806/index.htm>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

木村佳文 (KIMURA YOSHIFUMI)  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：60221925

##### (2) 研究分担者

佐藤啓文 (SATO HIROFUMI)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70290905