特集—超臨界流体の拡散と反応—

反応中間体ラジカルの拡散からみた局所密度効果

Local Density Effect on the Diffusion of the Reaction Intermediate Radicals

大森 努

木村 佳文*

Tsutomu OHMORI

Yoshifumi KIMURA*

In this article, recent advances in the measurement of the translational diffusion of the reaction intermediate radicals are reviewed. It was described how the diffusion of the reaction intermediates of short lifetimes were measured by the transient grating spectroscopy in supercritical fluids (SCFs). Transient ketyl radicals produced by the hydrogen abstraction reaction shows a relatively slower diffusion than that of the stable molecules of similar size in SCF. The relation of the slowness of the diffusion to the local density enhancement is discussed.

[diffusion, supercritical fluid, ketyl radical, transient grating spectroscopy, local density effect]

1. はじめに

超臨界流体中で吸収スペクトルあるいは蛍光スペクトルの密度変化を測定すると、密度に対して単純でない挙動を示すことはよく知られている。一般には、低・高密度領域でのスペクトルの密度変化に対して中間密度領域での依存性は小さい[1]。この原因は決して単純ではない[2]のであるが、基本的には超臨界流体の中密度領域においては分子間引力相互作用の効果が強くあらわれ、親溶媒性の溶質分子の周りに平均以上の溶媒分子が集まるため、溶媒和の飽和が比較的低密度領域でおこり、スペクトルの密度変化が小さいものと解釈される。このような局所密度の増加はスペクトルシフトのみならず、振動緩和などのエネルギー移動プロセスや、化学反応の収率などに効果を与えていることが報告されている[3]。

では、このような局所密度増加が並進拡散などのダイナミックなプロセスにも効果を与えるのであろうか？ このような疑問は超臨界流体の研究の初期の頃からあり、拡散律速反応等をとおして様々な研究が進められてきた。このあたりの詳細は特集の他の記事に詳しい。しかしながら、たとえば分子の大きさが同じで相互作用の異なる分子について拡散係数を比較してみようという直接的な試みは、実はほ

とんど存在せず、われわれの研究グループの結果が唯一であるといっても過言ではない。ここでは、反応中間体ラジカルの拡散係数を測定することにより、中密度領域での局所密度増加の効果について検討した結果を紹介する。

2. 局所密度増加を並進拡散過程においてどのように観測するか？

これまでに局所密度増加について議論する際によく行われているのは、溶質周辺が bulk 状態をとるとした仮想状態を考え、それを現実を得られた実験結果と比較する方針である。この方針ではモデルの構築が大前提である。吸収スペクトルシフトの密度変化に対して、溶質まわりの溶媒分子数とシフト量が概ね比例関係するとした Langmuir 吸着モデル[1]がその例である。ところが拡散係数は単純な密度依存性を示していないため、このような方法論では局所密度の増加について議論することは困難である。液相での拡散係数を記述する Stokes-Einstein の関係式 (SE 式)

$$D = \frac{k_B T}{C \pi \eta} \quad (1)$$

(温度 T , 溶媒の粘性 η , 溶質の半径 r , および境界

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学国際融合創造センター

International Innovation Center, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

* Electronic address: ykimura@iic.kyoto-u.ac.jp

条件 C)において、密度があらわに含まれていないのはもちろん、分子間相互作用によって決まる C の値は実際の溶質にあてはめて考えることは難しく、しばしば理論上の困難も生じる [4]。また、経験式

$$D = AT\eta^{-p} \quad (2)$$

(A, p は定数) [4,5]や、気相の拡散定数で用いられる kinetics の理論を拡張した式[4]などがこれまでも提案されており、中密度領域を含めた広い密度範囲における拡散定数の値はおおむね予測できる。しかしながら、この種の経験式はパラメータの物理的な意味づけが決定的でないものも見られ、局所密度増加の議論に積極的に用いることはできない。

並進拡散過程のように密度依存性が明確ではない場合も含め、局所密度増加の一般的な議論には次のような方針をとるのが普通である。まず溶質溶媒相互作用がやや強い場合（拡散係数 D_{wa} ）と非常に強い場合（拡散係数 D_{sa} ）について考える。特に中密度領域と液相について比較した概念図を Fig. 1 に示す。液相では密度が高くパッキングの効果が強いいため、溶質溶媒相互作用の強さによらず周辺の溶媒分子数は同程度である。一方、密度が減少して中密度になると、相互作用の強さに応じて“溶質まわりの溶媒分子がはがれて”溶媒和する分子数に差が生じる。したがって液相においては D_{wa} も D_{sa} も密度変化にあまり違いはないと考えられるが、中密度においては D_{wa} の密度変化よりも D_{sa} の密度変化が小さくなることが予想される。

上のような予測を検証するために、山口らは Lennard-Jones 流体の分子動力学シミュレーションを行い[6]、同じ密度におけるそれぞれの溶質の拡散

係数について比をとって (D_{sa}/D_{wa})、その密度依存性を検討した。その結果、拡散係数比は液相付近ではそれほど密度変化が見られないが、中密度領域では拡散係数の比が密度低下に伴い小さくなっていくことが確認された。一般化ランジュバン方程式に基づく解析により、この拡散係数の比の減少、すなわち溶質分子の並進拡散における局所密度効果は分子の二体衝突が主に寄与していることが分かっている。すなわちこのことは「溶質まわりに集まった溶媒分子がクラスターを形成したように協同的に拡散する」という描像ではなく、「溶質周辺の溶媒分子数が平均以上に多いために、溶質の拡散が阻害される」という描像である。

以下の議論ではこのシミュレーションの結果に従って、分子のサイズがほぼ同じであり、溶質溶媒相互作用の違う 2 つの溶質の拡散係数について測定を行い、中密度領域で密度減少に伴って拡散係数の比が減少したことをもって「並進拡散に局所密度増加の効果が見られた」と結論する。

3. 背景

これまでに超臨界流体中における拡散係数の報告例は、ほとんどが超臨界二酸化炭素を溶媒としたものである[7,8]。しかしながらこれらのデータから「分子のサイズが同じで、溶質溶媒相互作用が異なる」分子を選びだすことはそれほど簡単ではない。二酸化炭素などの無極性溶媒中では分散力が主な溶質溶媒相互作用であるが、この場合、分子の質量やサイズとのかねあいからシミュレーションのようなモデルを見つけだすことは困難である。

そこでわれわれは以下で述べる反応中間体ラジカルが、並進拡散の局所密度増加の効果を考える上で非常によい候補になると考えた。この節では、反応中間体の拡散係数を効率よく測定することのできる過渡回折格子法の原理とラジカル拡散の特徴について紹介する。

3.1 過渡回折格子法の原理

拡散係数の測定手法には Taylor dispersion 法や NMR spin echo 法などがある[4]が、これらの手法は比較的長い時間を要するため、ミリ秒より短い寿命を持つ反応中間体の拡散係数を測定することは極めて難しい。以下で述べる過渡回折格子法は、このような短寿命分子についても拡散係数を測定できる数

Fig. 1. The picture of the local density enhancement through the comparison between two systems.

少ない手法である。

過渡回折格子法は非線形分光法の一つであり、物質の屈折率や吸収率変化をとらえる分光法である[9]。すなわち、光励起後の無輻射過程である熱の放出や反応による物質の濃度変化、体積変化について検出することができ、単に溶液中の拡散係数の測定だけでなく、あらゆる相において非常に多くの反応に適用されている[10]。

拡散係数の測定原理は次のように説明できる(Fig. 2)。試料中に二つの励起光を交差させることにより、光の干渉縞ができる。試料は光の強めあう部分でのみ励起されるため、光の干渉縞と同じパターンの「励起分子の縞」ができる。このとき光励起や光反応によって屈折率変化 $\Delta n(t)$ や吸収率変化 $\Delta k(t)$ を伴うと、この縞が回折格子の役割を果たす。そこで Bragg 角を満たすように別の光(プローブ光)を入射すると、Fig. 2 のように対称な角度方向に最も強めあう回折光が得られる(Bragg 回折)。回折光は上で述べた縞の屈折率変化、吸収率変化に応じた強度になっているから、回折光強度 $I_{TG}(t)$ の時間変化を追跡することは励起分子の失活、反応などの光励起後のダイナミクスを屈折率、吸収率の観点からモニタしていることになる。 $I_{TG}(t)$ は具体的には

$$I_{TG}(t) = \alpha(\Delta n(t))^2 + \beta(\Delta k(t))^2 \quad (3)$$

Fig. 2. The scheme of the transient grating spectroscopy. The time evolution of the transient grating composed of the contributions from the heat (decaying fast) and the species (decaying slowly) is also described.

(α, β は定数) と書くことができる[9]。このように検出される回折光を以下では TG 信号と呼ぶ。

過渡回折格子法において、拡散過程は「励起分子の縞」が分子の並進拡散に伴って濃度が均一化する過程として検出される。すなわち、過渡回折格子法では干渉縞の間隔 Λ 程度(励起光 355nm, 交差角 1° で約 $20\mu\text{m}$)の非常に短い距離を拡散する過程をとらえている。したがって、短寿命過渡種の拡散過程についても測定することができるのである。

3.2 ラジカル拡散の特色

過渡回折格子法がラジカルの拡散係数の測定に適用されるまでは、反応中間体の拡散係数は一般に構造の類似する安定種の拡散係数と同じであると考えられてきた。この背景には(1)式で示した SE の理論があり、この理論では一般的に拡散係数は分子の半径によって決まる。

ところが、寺嶋らは過渡回折格子法を 2-プロパノール中でのピラジン(PR)に適用することにより、光誘起水素引き抜き反応で生じる短寿命中間体、ピラジニルラジカル(PR $\cdot$)の拡散係数が親分子であるピラジンよりも 2 倍以上小さいことを報告した[11]。その後さまざまなラジカルの拡散係数についての測定や議論の結果、安定ラジカルや CC 結合の解離反応で生じるベンジルラジカルなどは必ずしも遅い拡散を示さないが、水素引き抜き反応によって生じるラジカルについては概ね遅い拡散係数を示すことがわかった[12]。

では、なぜこのようなラジカルの拡散係数は遅いのであろうか？ ピラジニルラジカルの場合、親分子であるピラジンとの分子の大きさはほとんど同じであるから、この結果はラジカルの方が親分子よりも相互作用が強いことを示している。このことについては溶媒分子との水素結合によるという指摘もある[13]が、ラジカルの拡散係数が遅いのは極性溶媒だけでなく無極性溶媒の場合でも観測されている[12]。このため、ラジカルが親分子よりも拡散が遅いのは必ずしも単純に官能基の違いだけが原因ではない。このことについて森田らは量子計算によって、ラジカルの大きい分極が周辺の溶媒分子がなす局所場に強く影響され、拡散が遅くなるということを示唆している[14,15]。

翻って、拡散係数を比較することから超臨界流体中における局所密度効果について考えるとき、このようなラジカルは非常に都合がよいことに気がつく。

それは分子の大きさが親分子とほとんど変わらないので、拡散係数と相互作用との関係を直接見積もることができるからである。また、溶媒の局所場にラジカルの遅い原因があるという指摘も局所密度増加を考える目的に適っている。

以上のことから「遅いラジカルと同じ分子サイズの溶質とで、それぞれ拡散係数とを比較して、並進拡散に対する局所密度増加の効果について検討する」という方針のもと、測定を行った。

4. 実験

4.1 試料

測定を行ったラジカルとしてはもっぱらベンゾフェノン(BP)を用いた。溶媒としてはトリフルオロメタン(CF_3H), エタノール(EtOH), メタノール(MeOH)およびシクロヘキサン(CyHx)を検討した。以下、試料溶液については“BP/EtOH”などと表記する。今回用いた溶媒についての臨界パラメータおよび、密度の計算に用いた文献を Table 1 に示す[16-21]。今回、温度は常温から 573K まで、圧力は 50MPa までの領域で測定を行った。

常温において BP は光励起後、サブマイクロ秒程度で溶媒から水素原子を引き抜いてケチルラジカル(BPK)となる[22]。溶媒が CF_3H のときは水素引き抜き反応を起こすことができないので、トリエチルアミン(TEA)を少量加えて実験を行った。また CF_3H 中ではその他の反応系として、ピラジン(PR), キノキサリン(Qx), ナフトキノン(NQ)が TEA から水素引き抜き反応によって生じるラジカル(PR $\cdot$, Qx $\cdot$, NQ $\cdot$, ナフトキノンはアニオンラジカルを生成する)についても測定をおこなった。これらの溶液中で水素引き抜き反応が実際に起こっており、ケチルラジカルが比較的長寿命(>ms)で存在していることは過渡吸収測定によって確認してある[23, 24]。

Table 1. The critical parameters of solvents [16, 17] and the reference of the solvent density.

Solvent	T_c / K	P_c / MPa	ρ_c / kg m $^{-3}$	ref. of ρ
CHF_3	299.1	4.84	525	[18]
EtOH	516.3	6.18	276	[19]
MeOH	512.6	8.10	276	[16]
CyHx	553.5	4.07	273	[20, 21]

4.2 光学系

過渡回折格子法の典型的な光学系を Fig. 3 に示す[11]。励起光はNd-YAGレーザーの3次高調波(355 nm; FWHM 8 ns)あるいはXeClエキシマーレーザー(308 nm; FWHM 5 ns)を用いた。測定の繰り返しは3Hzから5Hz程度である。ポンプ光はビームスプリッターで二分割されたのち同時刻にサンプルに入射するように光路を合わせた。交差角は0.86°から5.2°の間で変化させた。そこにBragg角を満足するようにプローブ光(CWのHe-Neレーザー, 633 nm)を入射し、回折光をピンホールを通して散乱光を除去したのちに光電子増倍管によって検出した。信号をデジタルオシロスコープによって積算したのちコンピュータに取りこんで解析した。

Fig. 3. The optical setup of transient grating spectroscopy.

4.3 高圧システム

測定に用いた高圧システムの一例を Fig. 4 に示す[25]。図に示したのは、高温高圧条件下での測定システムであり、もっぱらアルコールや CyHx 系の測定に用いた。光学セルはハステロイ製で、2つのサファイア製光学窓を持ち、光路長は約 2mm、内容積は約 0.3 cm 3 である。加熱はセルに被せた鑄込みヒーター(山里産業・特注)を用いて、温度制御はこのヒーターに接続したコントローラ(Shimaden DSMI-020-PI-13-170)で行った。また安全と保温のためヒーターの周囲を耐火煉瓦で覆った。サンプルの導入および加圧には主に HPLC ポンプ(JASCO PU-1580)を用いた。圧力はゲージ(Kyowa PG-2TH)を Fig. 4 に示した位置で計測を行っている。このシステムでの温度と圧力の誤差はそれぞれ ± 1 K, ± 0.1 MPa である。 CF_3H 中での測定には、別の光学容器を用いて、温度圧力とも、より精度のよい(± 0.1 K, ± 0.01 MPa)シス

Fig. 4. The apparatus of the high pressure and high temperature.

テムで行った。

5. 結果・考察

5.1 TG 信号の解釈

得られた TG 信号の典型的な例を Fig. 5 に示す。これは BP/EtOH 系の信号の温度変化を示したものである。TG 信号は励起パルス内での立ち上がりの後に、減衰、上昇、減衰の3つの寄与が観測される。はじめの速い減衰は、光励起後に熱放出しかしない分子でも観測される TG 信号と同じ時定数で減衰するので、熱拡散による信号によると解釈される。残りの二つの成分は、熱による信号との符号の関係から、速いほうが親分子、遅いほうがラジカル BPK の拡散として同定される[11,12]。具体的に TG 信号の強度 $I_{TG}(t)$ は、熱拡散係数 D_{th} 、親分子の拡散係数 D_p 、ラジカルの拡散係数 D_r として次のように書ける。

$$I_{TG}(t) = \{\Delta n_{th}^0 \exp(-D_{th} q^2 t) + \Delta n_p^0 \exp(-D_p q^2 t) + \Delta n_r^0 \exp(-D_r q^2 t)\}^2 \quad (4)$$

ここで、 $q = 4\pi\lambda_{ex}^{-1} \sin(\theta/2)$ (励起光の波長 λ_{ex} 、励起光の交差角 θ)、 Δn_{th}^0 、 Δn_p^0 、 Δn_r^0 はそれぞれ定数である。式(4)にしたがって、得られた TG 信号をフィッティングにより解析し、それぞれの減衰寿命から拡散係数を決定することができる。

しかしながら高温・低密度の条件下では、熱拡散係数と親分子の拡散係数の値が近づくため、これら三つの値を一意的に決定することが困難となる。そ

Fig. 5. The temperature dependence of the TG signals for BP / EtOH.

こで信号の解析において、熱拡散係数は文献値[25]およびこれとは別に熱拡散係数を決定した結果[26]を流用した。また親分子 BP の拡散係数は、分子量・分子半径が似ていて、同様の温度・密度領域で拡散係数の実測値が存在するフェナントレン(PN)の拡散係数[27,28]と同じと仮定した。実際、PN の拡散係数の値は、TG 信号で3成分フィットができる温度範囲(< 418 K)でえられた BP の拡散係数と比較すると平均誤差 10%で一致することを確認した[24]。以上の仮定を元に信号を解析することで、ラジカルの拡散係数をほぼ一意的に決定することができた。また CF_3H 中では、親分子の信号を判別することが不可能であったので、熱拡散とラジカルの二成分で信号を解析した。

5.2 ラジカルの拡散係数の評価

はじめに超臨界流体中でのラジカルの拡散が一般的にどのような挙動を示すのかを CF_3H 中で検討した結果を Table 2 に示す[23]。表の結果は換算密度 1.8 で比較したものである。アニオンラジカルが多少遅いものの、他のラジカルがその分子サイズが非常に大きく異なるにも関わらず、拡散係数の大きさがほとんど変わらないことがわかる。また $PR\cdot$ の拡散係

Table 2. Diffusion constants ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) of the radicals in CF_3H at $\rho_r = 1.8$ and 323.2 K.

$PR\cdot$	$Qx\cdot$	$NQ\cdot^-$	BPK
7.8	7.5	6.0	8.4

数は、同じ粘度における二酸化炭素中でのベンゼンの拡散係数と比較して 2/3 程度と非常に小さい。これらの傾向は液体中でのラジカル拡散で見られたのと同様の傾向であり、中密度領域でも液体と同様のラジカル拡散の特殊性が見られることがわかった。 CF_3H を用いた実験では、残念ながら高压容器の耐圧上あまり高い圧力領域では測定困難であったので、安定分子との比較が十分におこなえなかった。

次に常温では液体である EtOH, MeOH, CyHx を溶媒として用いた実験結果を示す[24]。今回得られた

Fig. 6. The plots of the diffusion coefficients of BPK and PN in EtOH (upper) and in CyHx (lower) from ambient to supercritical condition.

ラジカルの拡散係数の結果について横軸に $T\eta^{-1}$ をとって、SE 式との比較を行ったプロットを Fig. 6 に示す。Fig. 6 には安定分子の比較対象として PN の拡散係数の計算値[29]も含めた。なお、BPK/MeOH は BPK/EtOH と同様の傾向を示した。Fig. 6 を見てわかるように、今回測定された温度、密度領域の全てにおいて、ラジカルの拡散係数は分子サイズの類似する PN に対して異常に遅く、これは先に述べた超臨界 CF_3H や常温での他の溶媒中での結果と同様であることがわかる。

また、低温・液相に相当する Fig. 6 の左側の領域ではほぼ SE 式が成立しているが、高温・中密度領域に相当する右側の領域では SE 式が成立しなくなっている。さらに溶媒によって SE 式からのずれ方が異なっていることがわかる。

BPK/EtOH については、SE 式の予測よりも拡散係数が小さい傾向を示しているが、これは超臨界二酸化炭素中でのさまざまな溶質の拡散係数[7, 8]で報告されている挙動と同様である。この SE 式からのずれの程度を、式(2)の経験式における粘度のべき値 p で評価したところ、今回測定した BPK/EtOH, BPK/MeOH については、それぞれ 0.82, 0.75 という値を得た。これらの値は超臨界二酸化炭素のさまざまな溶質について同様の評価をしたときの p の値とほぼ同じである[8,24]。性質の異なる二酸化炭素とアルコールの溶媒で、中密度領域における拡散係数が同じような挙動を示すことは、非常に興味深いところである。

一方、BPK/CyHx の $T\eta^{-1}$ 依存性についても特徴的である。まず、中密度において SE 式の予測よりも拡散係数が大きい傾向を明確に示したのは、今回の例が初めてであると思われる。なお、式(2)の経験式における p を単純に評価すると 1.51 である。また Fig. 6 を見てわかるように、拡散係数の $T\eta^{-1}$ 依存性は 450K 以上で温度に対する不連続性を示している。一方で PN の拡散係数（実験を基にした計算値だが粘度をあらわに含んだ式ではない[29]）は連続しており、ラジカル独特の現象と言える。

溶媒によって SE 式からのずれ方が違う理由については Arrhenius の関係式をラジカルの拡散係数と溶媒の粘度について適用することで概ね説明がつく。ここでは SE 式を意識して次のような形式で考える。

$$\begin{aligned} D/T &\propto \exp(-E_D/k_B T) \\ \eta &\propto \exp(E_\eta/k_B T) \end{aligned} \quad (5)$$

Fig. 7. The Arrhenius plots of the diffusion coefficients of BPK in EtOH and in CyHx, and the solvent viscosities of EtOH and of CyHx.

一定圧力のもとでは、 E_D , E_η はそれぞれ拡散係数、粘度の活性化エンタルピーである。SE 式が厳密に成り立てば $E_D = E_\eta$ であり、式(2)が成立すれば $E_D = pE_\eta$ とかける。

そこで、今回測定したラジカルの拡散係数について Arrhenius プロットを行ったところ、高温領域で多少のずれがあるが、ほぼ Arrhenius の関係式に従うことがわかった。一方で溶媒の粘度は Arrhenius の関係式とのずれが高温領域で明確になることがわかった。その様子を Fig. 7 に示す。EtOH では高温領域で粘度の活性化エンタルピーが大きくなり、CyHx では高温領域で粘度の活性化エンタルピーが小さくなることがわかった。高温領域において EtOH では $E_D < E_\eta$ 、すなわち $p < 1$ 、CyHx は $E_D > E_\eta$ ですなわち $p > 1$ となっている。したがって、ラジカルの拡散係数が SE 式からずれていく挙動は、溶質の個々の拡散係数によるものではなく、溶媒の粘度が Arrhenius の関係式からずれていく挙動を反映していると説明できる。

5.3 ラジカルの拡散係数からみた局所密度増加

「密度減少に伴って拡散係数の比が減少していれば、局所密度増加の効果が現れた」と解釈できるこ

Fig. 8. The ratio of the diffusion coefficient of BPK to that of PN in EtOH (upper) and in CyHx (lower)

とは 2 節, 3.2 節で述べた。この議論に従い、BPK と PN の拡散係数について比をとり (D_{BPK}/D_{PN}), それぞれの密度に対してプロットした結果を Fig. 8 に示す。溶媒が EtOH の場合は、密度の減少に対して拡散係数の比はほとんど変化していない。この傾向は溶媒が MeOH でも同様だった。一方で、溶媒が CyHx の場合は、一定温度において比が明確に減少していることがわかる。つまり局所密度増加は、溶媒がアルコールでは現れず、CyHx では観測されたということになる。

では、なぜこのように溶媒によって違いがあらわれたのだろうか？ 今回測定を行ったラジカルは分極の効果によって拡散が遅くなるという指摘がなされている[14,15]が、この相互作用は単純な分散力ではないので、何らかの原因でシミュレーションのモデルにあてはまらない状況だったことが一因として考えられる。例えば、溶媒がアルコールのときには

溶媒と溶質の間に異方的な相互作用が働いた可能性はある。異方的な相互作用が働く場合には、特定のサイトに強く溶媒和する溶媒分子があることから、それが密度減少に伴って溶質から離れるまでには、かなり密度を下げなければならないであろう。

一方で CyHx については、特にラジカルと溶媒が強く相互作用する要因はラジカルの分極によるもののみであると考えられる。この相互作用がシミュレーションのモデルとほぼ同様に等方的に働いて局所密度増加の効果が現れたと解釈することができる。

6. おわりに

今回は、並進拡散過程における局所密度増加について、反応中間体ラジカルという特徴的なプローブを用いて検討した結果を紹介した。ここでは拡散係数の比較というマクロな視点から局所密度増加の効果を議論したが、これを定量的に考えるためには、どうしても分子スケールの視点が必要である。特に分子間相互作用と並進拡散の関係は、常温でさえまだ議論が不十分である。局所密度増加の効果を定量的に議論するためには、さらなる並進拡散過程に対する測定データの蓄積と理論的な検討が求められる。

また本文中では特に強調しなかったが、反応中間体の拡散係数自体が反応過程を考える上で欠かせないパラメータの一つである。したがって振動緩和のような速い過程だけでなく、並進拡散のような比較的遅い動的過程においても局所密度増加の効果が働いていることは、超臨界流体中における反応の特異性にも関連する問題である。並進拡散過程における局所密度増加の効果を定量的に扱うことができれば、この反応特異性のメカニズムをさらに詳細に描き出せるのではないかと期待している。

謝 辞

本研究を遂行するに際し、耐高温の高圧装置の設計や製作、および金属工作や高圧実験における助言など、数々の支援をいただいた京都大学大学院理学研究科の網田富士嗣氏に深く謝意を表します。

参考文献

- [1] O. Kajimoto, M. Futakami, T. Koboyashi, L. Yamasaki: J. Phys. Chem., **92**, 1374 (1988).
- [2] Y. Takebayashi, Y. Kimura, N. Hirota: J. Chem. Phys., **112**, 4662 (2000).
- [3] J.F. Brennecke, J.E. Chateaufneuf: Chem. Rev., **99**, 433 (1999).
- [4] H.J.V. Tyrrell, K.R. Harris: *Diffusion in Liquids* (Butterworth, London, 1984).
- [5] S.H. Chen, H.T. Davis, D.F. Evans: J. Chem. Phys., **77**, 2540 (1982).
- [6] T. Yamaguchi, Y. Kimura, N. Hirota: Mol. Phys., **94**, 527 (1998).
- [7] J.J. Suárez, I. Medina, J.L. Bueno: Fluid Phase Equilibria, **153**, 167 (1998).
- [8] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Ind. Eng. Chem. Res. **41**, 2812 (2002), and references therein.
- [9] H.J. Eicher, P. Gunter, D.W. Pohl: *Laser Induced Dynamic Gratings* (Springer, Berlin, 1986).
- [10] M. Terazima: Adv. Photochem., **24**, 255 (1998).
- [11] M. Terazima, N. Hirota: J. Chem. Phys., **98**, 6257 (1993).
- [12] M. Terazima: Acc. Chem. Res., **33**, 687 (2000).
- [13] T. Autrey, P. Kandanarachchi, J. A. Franz: J. Phys. Chem. A, **105**, 5948 (2001).
- [14] A. Morita, S. Kato: J. Am. Chem. Soc., **119**, 4021 (1997).
- [15] A. Morita, S. Kato: J. Chem. Phys., **108**, 6809 (1998).
- [16] K.M. de Reuck, R.J.B. Craven: *Methanol, International Thermodynamic Tables of the Fluid State 12, IUPAC* (Blackwell Scientific Pub., Oxford, 1993).
- [17] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling: *The Properties of Gases and Liquids, 4th ed.* (McGraw-Hill, New York, 1988).
- [18] R.G. Rubio, J.A. Zolloweg, W.B. Streett: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **93**, 791 (1989).
- [19] H.Y. Lo, L.I. Stiel: Ind. Eng. Chem. Fundam., **8**, 713 (1969).
- [20] A.M. Kerimov, T.A. Apaev: *Teplofizicheskie Svoistva Zhidkosti* (Nauka, Moscow, 1973), p. 84-88.
- [21] B.A. Grigoriev, R.M. Murdaev, Yu.L. Rastorguev: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft Gas, **18**, 61 (1975).
- [22] A. Becket, G. Porter: Trans. Faraday Soc., **59**, 2038 (1963).
- [23] Y. Kimura, D. Kanda, M. Terazima, N. Hirota: J. Phys. Chem. B, **101**, 4442 (1997).
- [24] T. Ohmori, Y. Kimura, M. Terazima, N. Hirota: J. Phys. Chem. B, **107**, 5958 (2003).
- [25] T. Ohmori, Y. Kimura, M. Terazima, N. Hirota: Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, 3994 (2001).
- [26] S.N. Nefedov, L.P. Filippov: Inzh.-Fiz. Zh., **37**, 674 (1979). Translated in J. Eng. Phys., **37**, 1195 (1979).
- [27] C.K.J. Sun, S.H. Chen: AIChE J., **31**, 1904 (1985).
- [28] C.K.J. Sun, S.H. Chen: AIChE J., **32**, 1367 (1986).
- [29] C.K.J. Sun, S.H. Chen: Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 815 (1987).

[2003 年 11 月 4 日受理]