

超臨界メタノール中でのペリレンの振動緩和

(京大 IIC*, 京大院理**) 木村佳文*, 長尾智史**, 寺嶋正秀**

【はじめに】 超臨界水や超臨界アルコールのような分子間に強い水素結合をしめす超臨界流体の構造や物性は、通常の超臨界流体とは異なる興味深い性質を示す。特に、水素結合のネットワーク構造の変化に伴う分子間構造の変化が、溶液中の分子の反応性におおきな影響を与えることが期待される。こうした観点から、超臨界水や超臨界アルコール中で、光励起された分子の振動余剰エネルギーの緩和過程を調べることは非常に興味深い。しかしながら、これまでこのような水素結合性の超臨界流体での振動緩和過程は

Schwarzer らの超臨界水自身の振動緩和にかかわる先駆的な研究があるのみで[1]、溶質分子の振動緩和にかかわる研究はほとんど報告されていないのが現状である。我々は、これまで時間分解蛍光測定の手法を用いて、超臨界メタノール中での電子励起状態におけるペリレン分子の振動緩和過程を進めてきたが、今回、スペクトル形状の詳細な解析から振動緩和速度の評価をおこなった結果を報告する。

【実験】ペリレン分子の蛍光スペクトルは、分子のもつ振動余剰エネルギーに応じて形状が変化する。したがって、光励起後の蛍光スペクトルの形状の変化を調べることで振動余剰エネルギーの変化を見積もることができる。時間分解蛍光スペクトルの測定には図 1 に示す光カーゲート法による測定手法をもちいた。励起には Ti:Sapphire レーザーの三倍波を用いた。検出器に 400 ピコ秒でゲートのかけることのできる ICCD を用いることで、蛍光寿命の長いペリレン分子でも十分な S/N で時間分解蛍光を測定することが可能となった。また、サンプルセルには高温高压光学セルを用い[2]、フロー条件下の超臨界メタノール中での測定をおこなった。メタノールの臨界温度、密度はそれぞれ 513K, 276 kg/m³ である。

【結果と考察】図 2 にバッファーガスのない状態でナノ秒レーザーを用いて測定した 523K のペリレン蒸気の蛍光スペクトルの振動余剰エネルギー依

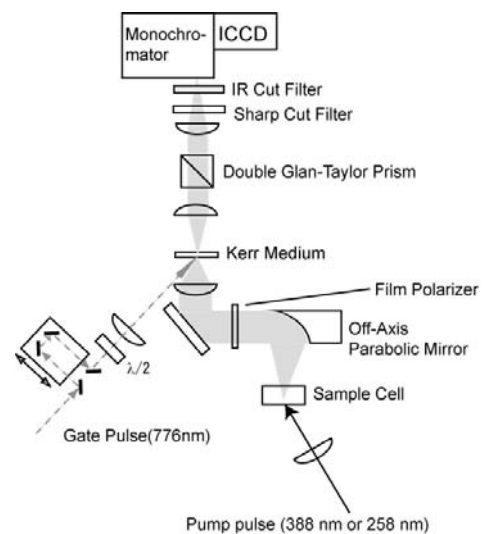


図 1 光カーゲートシステムの概要

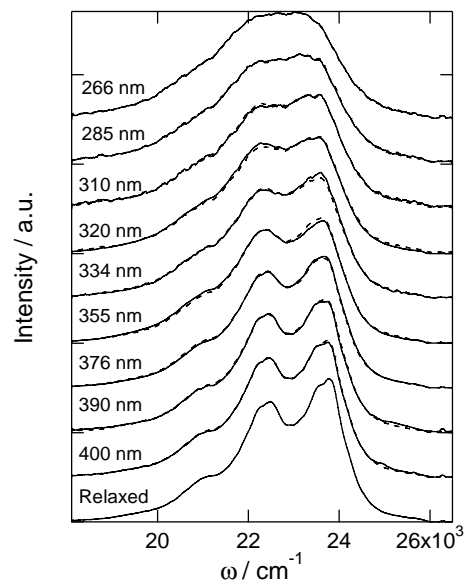


図 2 ペリレンの蛍光スペクトルの励起波長依存性

存性を示す。この条件下では振動緩和過程が非常に遅いため、蛍光スペクトルの形状の変化は振動余剰エネルギー依存性を表すものとして解釈される。

一方で、超臨界メタノール(520K, 16.4MPa)で測定した蛍光スペクトルの時間変化を図3に示す。図に示される

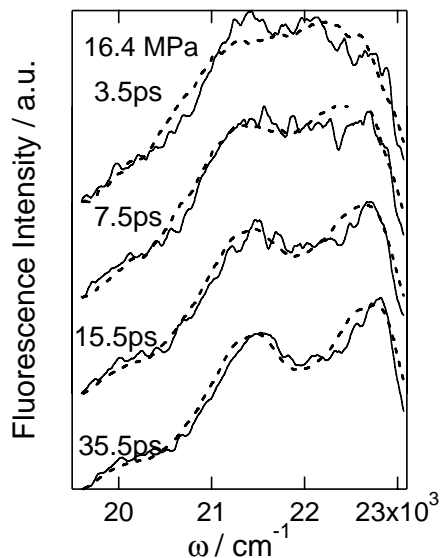


図3 超臨界メタノール中でのペリレンの時間分解蛍光スペクトル

ように時間の経過とともにスペクトルの振動構造がはっきりしてくるのがわかる。光励起後各時刻での蛍光スペクトルの形状を気相でのスペクトル形状の振動余剰エネルギー依存性を参考に文献[3]の手法にもとづきフィッティングをおこない、各時刻での振動余剰エネルギーを求めた結果を図4に示す。振動余剰エネルギーの減少はおおむね指数関数的な減衰を示す。振動余剰エネルギーの初期値をあたえた光エネルギーから計算される値に固定し(14700 cm⁻¹)、単一指数関数でフィッティングを行い、振動緩和の速度定数を決定した。

得られた振動緩和速度を換算密度に対してプロットしたのが図5である。室温とのデータと比較するために衝突に対する温度因子の補正をかけてある。図に示されるように得られた緩和速度の密度依存性は測定をおこなった範囲内で小さく、吸収スペクトルのピーク位置との相関はそれほど良くないことがわかる。NMRから求めた溶媒の水素結合数[4]を図中に合わせて示しているが、こちらのほうが、振動緩和速度の密度変化との相関が良いことがわかった。

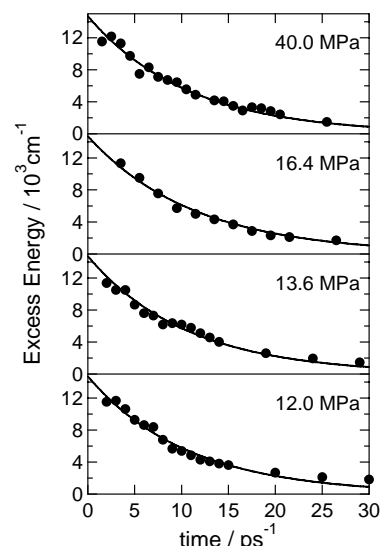


図4 スペクトル形状の変化からもとめた振動余剰エネルギーの時間変化。520 K

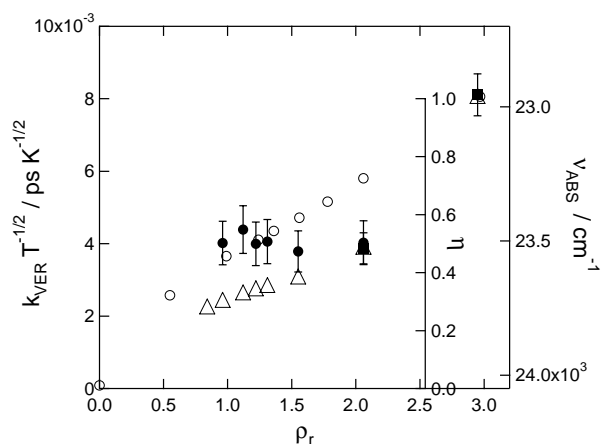


図5 振動緩和速度(●)とペリレンの吸収スペクトルのピーク位置(○)ならびに溶媒の水素結合数(△)の密度変化。横軸は臨界密度でわたった換算密度。

References

- [1] D. Schwarzer, J. Linder, and P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.* **123**, 161105 (2005).
- [2] Y. Kimura, F. Amita, T. Fujisawa, *T. Rev. High Pressure Sci. Technol.* **16**, 87 (2006).
- [3] T. Yamaguchi, Y. Kimura, and N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **113**, 2772 (2000)
- [4] M. M. Hoffmann and M. S. Conradi, *J. Phys. Chem. B.* **102**, 263 (1998).