

1P073 マイクロ波照射による反応促進機構の解明

(金沢大学自然科学研究科)永谷 秀太郎, 小西 愛, 市橋 佐恵, 比江嶋 祐介, ○高橋 憲司

【はじめに】マイクロ波加熱を用いると、通常加熱に比較して反応が高速で進行し、生成物の収率および選択率が増加する例が多く報告されている。その理由として、反応媒体が均一に急速に加熱されることに起因する効果（加熱効果）、局所過加熱による効果、加熱だけでなくマイクロ波自体の作用に起因する効果（非熱効果）などが議論されている。また、マイクロ波の効果は「電子熱触媒作用」であるとする例もあるが、明確な実験事実はない。マイクロ波照射効果を化学プロセスへ応用し、マイクロ波加熱ならではのプロセスを構築するためには、マイクロ波領域の電磁波と分子との相互作用及びその結果生じるダイナミクスの解明が必要である。

本研究では、マイクロ波による反応促進の理由を解明するために、マイクロ波照射場におかれた反応分子や周囲の溶媒分子の運動に関する情報を得ることに着目した。そのためにマイクロ波照射場における蛍光異方性を測定し、反応分子や溶媒分子の回転運動に関する情報を取得することを試みた。

【実験方法】マイクロ波を照射しながら、または通常加熱しながら約 60 ピコ秒の時間分解能で蛍光を測定できる装置を組み上げた (Fig. 1)。Millennia V を励起光源とするモードロック Ti-サファイアレーザーからのフェムト秒パルス (800nm, パルス幅 100fs) を、BBO 結晶を通して 2 倍波 (400nm) に変換し、蛍光測定の励起光として用いた。マイクロ波加熱装置は導波管型シングルモードタイプ (最大出力 300W) である。試料加熱部分のマイクロ波導波管に改良を加えて、励起レーザー光と蛍光をそれぞれ透過する 4 つの光学窓 (φ 6mm, φ 20mm) を、互いに直交するように配置した。蛍光は、励起レーザー光に対して垂直方向で観測した。時間相関単一光子計数は、検出器に APD(id-100)を用い、SPC-130 モジュール(Becker&Hickl)にて行なった。プローブ分子にはクマリン 153 (C153) を用いた。また、蛍光寿命を短くするためにジメチルアニリンを添加した。溶媒にはエタノール、プロパノール、ブタノールおよびシリコンオイルを用いた。メタノール等は極性溶媒のためマイクロ波によって加熱されるが、シリコンオイルは非極性溶媒であるため加熱されない。

励起レーザー光は鉛直に偏光している。偏光フィルターを用いることにより、励起光の偏光方向に対して平行および鉛直方向の蛍光信号(それぞれ $I_{//}$ および I_{\perp} とする)を観測し、蛍光異方性を求めた。

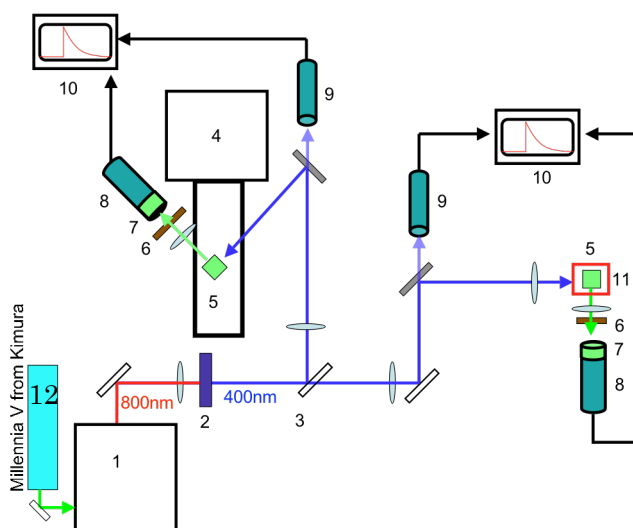


Fig. 1. Experimental setup.

- 1:Ti-sapphire femtosecond laser, 2:BBO crystal, 3:Flip mount mirror, 4:Microwave generator, 5:sample,
- 6:Polarizer, 7:Band pass filter (500nm), 8: Avalanche photodiode, 9:Reference photodiode,
- 10:TCSPC&Computer, 11:Heater, 12: Millennia V (Gift from Y. Kimura).

【実験結果】

マイクロ波照射場でのブタノール中のC153の蛍光強度 I_{\parallel} と I_{\perp} を Fig. 2 に示した。マイクロ波出力が大きくなると（左から 50W, 100W, 300W），蛍光減衰開始 200 ピコ秒程度の時間領域に観測される励起光の偏光方向と平行な蛍光 I_{\parallel} と鉛直方向の蛍光強度 I_{\perp} の違いが小さくなった。同様の傾向がプロパノールを溶媒とする系でも観測された。この蛍光強度の立ち上がり付近 400 ピコ秒の信号に蛍光分子の運動や溶媒分子の運動に関する情報が含まれている。よって、これら信号の立ち上がり付近を観測し、同じ温度でマイクロ波照射時と照射しない時と比較すれば、マイクロ波場での分子の運動について論議することが可能であり、現在解析を進めている。

マイクロ波照射により蛍光強度 I_{\parallel} と I_{\perp} の差が小さくなったのは、マイクロ波により溶媒分子の動きが速くなり、回転異方性が小さくなったと解釈できる。通常の傾向異方性 $r(t)$ の定義式に従い、蛍光異方性を求めて Fig. 3 に示した。マイクロ波加熱により異方性の減衰は速くなる。減衰は、ほぼ単一指数関数でフィット可能であり、現在解析を進めている。

謝辞 本研究は、文科省科研費(基盤(C)20560712)の支援を受けました。

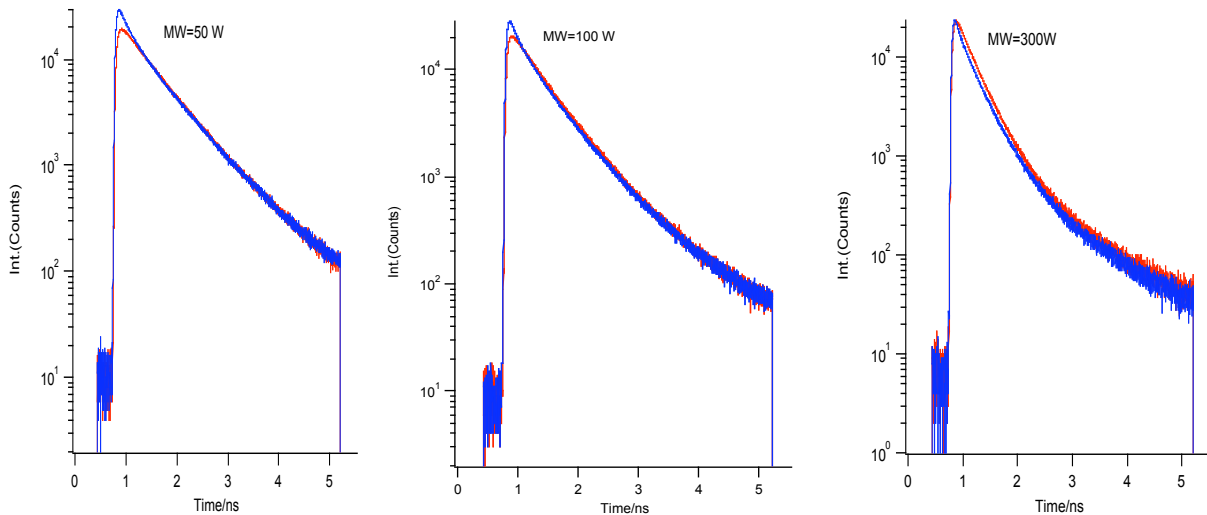


Fig. 2. Fluorescence decay signal in butanol under microwave irradiation.

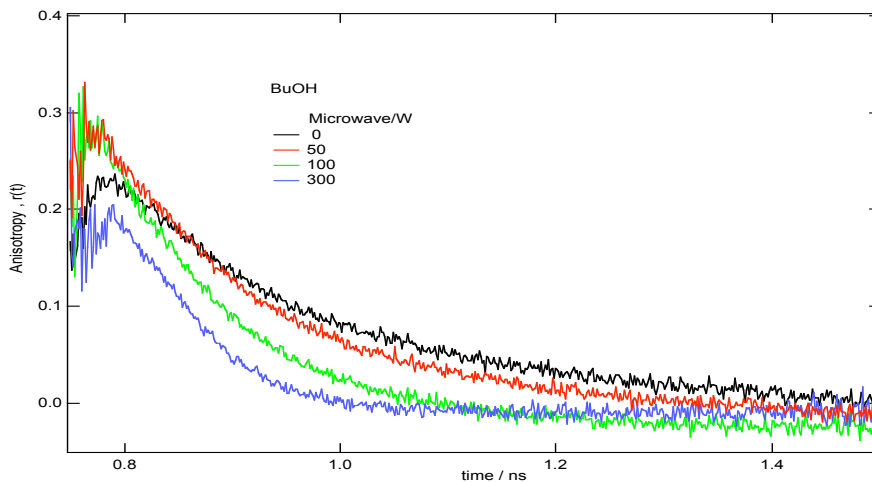


Fig. 3. Fluorescence anisotropy of C153 in butanol under microwave irradiation.