

## 超臨界アルコール中でのペリレンの振動緩和過程の再検討

(京大院理) ○小林 一成、寺嶋 正秀、木村 佳文

【序】溶液における振動エネルギー緩和過程は、分子を光励起した後起こる最も基本的な過程の一つであり、これまで実験的、理論的に、さまざまな観点から研究が行われてきた[1]。超臨界流体は振動緩和過程において、最も重要な因子である溶質-溶媒間の衝突頻度を制御できるため、振動緩和の研究に重要な役割を果たしてきた。現在まで振動緩和過程に関する多くの研究が超臨界流体を用いて行われてきたが[2]、水素結合性を持つ超臨界流体に関する研究は未だ十分とはいえない。超臨界水や超臨界アルコールといった水素結合性の超臨界流体は新しい化学反応の発展を可能にする溶媒である。物理化学的な観点からいえば溶質溶媒分子間の水素結合の変化がどのように振動緩和過程に影響するのか非常に興味深い。最近 Schwarzer らが時間分解 IR 分光法により水の振動エネルギー散逸過程の研究をおこない OH 伸縮モードの緩和速度と水素結合数に相関があることを見出している[3]。しかしながら溶質分子に関する研究は非常に少ないのが現状である。我々はこれまで時間分解蛍光測定により、超臨界メタノール中でのペリレンの  $S_1$  状態における振動緩和の研究を行い、本討論会においても発表を行ってきた。今回、低密度領域でのデータを加え、さらに高密度領域での温度変化を検討することにより、超臨界領域をふくむメタノール中での振動緩和過程の検討をおこなった結果を報告する。

【実験】チタンサファイアの再生増幅器レーザー(Spectra Physics, Spitfire-Pro Xp)からの3倍波(267nm)で光励起した後の時間分解蛍光を、低圧ではストリークカメラをもちいて、高圧では光カーゲート法を用いて測定した。図1に光カーゲートシステムの概略図を示す。カー媒体にはベンゼンを用い、分光器の ICCD カメラにより 200 ps のゲ

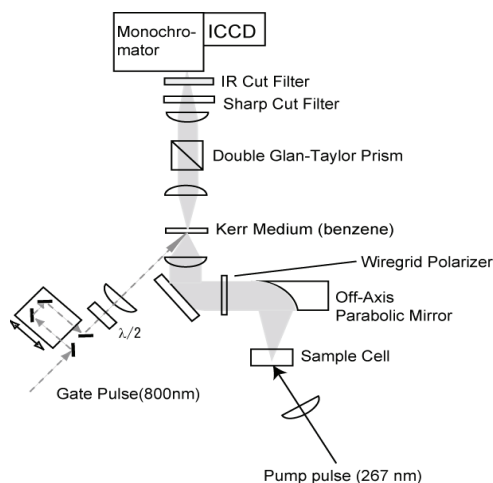


図1.時間分解 蛍光測定に用いた光カーゲートシステムのセットアップ図

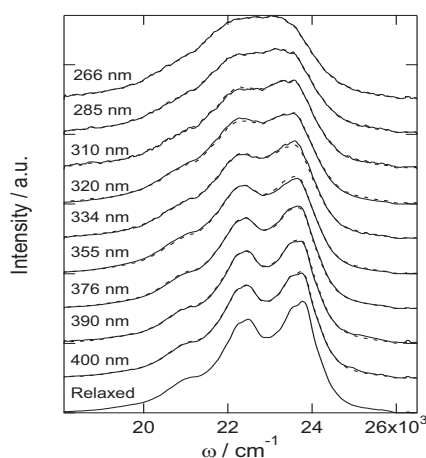


図2. 523Kにおける気体状態ペリレンの蛍光スペクトルの励起波長依存性

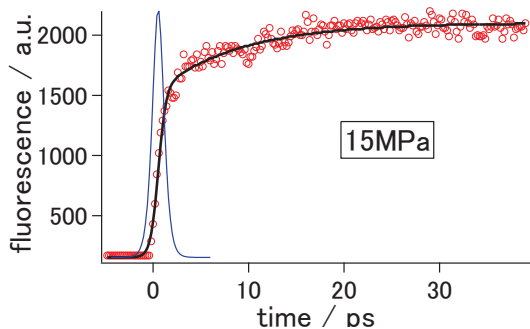


図 3. 光カーゲート法を用いて測定した 540K, 15MPa のメタノール中での蛍光ピークにおける蛍光時間プロファイル

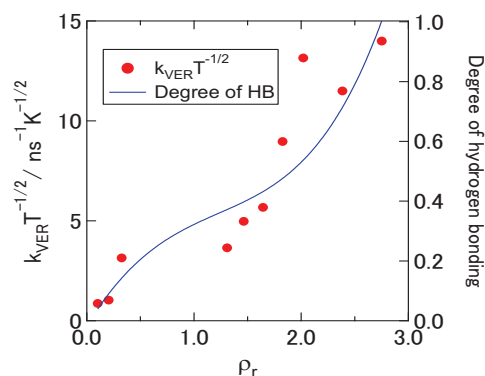


図 4. VER 速度と NMR 測定から得られた水素結合性との比較

ート(Lavision, Picostar HR)を用いて蛍光を検出した。各時間におけるゲートパルスの蛍光像は、光の群速度分散とカメラの感度を適切に補正して見積もった。時間分解能はカーゲートシステムで ca. 0.8 ps、ストリークカメラで ca. 20 ps であった。高温高压システムは既報の通りである[4]。実験はペリレンのメタノール溶液に対し 540K で 37MPa まで圧力変化させ、37MPa で 373K, 473K, 540K と温度変化させて行った。また、ナノ秒色素レーザー(Continuum, ND6000)と ICCD カメラ(Princeton, PI-MAX)を用い、523K で石英セルに封入して蛍光スペクトルの励起波長依存性も測定した。

【結果と考察】図 2 にペリレンの蛍光スペクトルの励起波長依存性を示す。励起に使われる光子のエネルギーが増えるにつれ、蛍光スペクトルのフランクコンドン構造が徐々に広がっていく。蛍光強度を規格化すると、最低エネルギーでの Franck-Condon ピークの強度はほぼ線形に 0-0 励起(416nm)からの余剰エネルギーに依存するので、このバンドの強度変化は余剰エネルギーの指標にできる。

図 3 に 15MPa, 540K での 0-0 バンド付近の時間変化を示す。信号は応答関数で立ち上がったのち、おおむね単一指数関数でゆっくりとした立ち上がりを示した。この信号の立ち上がりを、装置応答関数とたたみこみをとって指数関数で最適化し、その寿命を振動緩和速度 ( $k_{\text{VER}}$ ) として求めた。

図 4 に各々の実験条件下で得られた緩和速度を温度の平方根で割った値  $k_{\text{VER}}T^{1/2}$  を溶媒の  $\rho_r$  (換算密度：溶媒密度を臨界密度で割ったもの) に対してプロットした。これは分子間の衝突頻度が  $\rho T^{1/2}$  に比例すると考えられるので、温度による違いを規格化するものである。図に示されるように緩和速度は低密度領域で大きく変化したのち、中密度領域で一端なだらかとなり、また高密度領域で増加する。図には Hoffmann と Conradi によって NMR 測定から決定された溶媒分子間での水素結合性のプロットも載せている[5]。図に示されるように、両者は類似の密度依存性を示しており、水素結合が VER 過程に影響を与えていると判断できる。ペリレンの  $\pi$  電子が水素結合を形成し、それを通してエネルギー伝達が効率的に行われている可能性が考えられる。

#### 参考文献

- [1] See, e.g., Okazaki S 2001, *Adv. Chem. Phys.* **114**, 191.
- [2] See, e.g., Kajimoto O 1999 *Chem. Rev.* **99**, 355.
- [3] Schwarzer D, Linder J and Vöhringer P 2005 *J. Chem. Phys.* **123**, 161105.
- [4] Fujisawa T, Terazima M, and Kimura Y 2008 *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515.
- [5] Hoffmann M M and Conradi M S 1998 *J. Phys. Chem. B*. **102**, 263.