

4P064

時間分解分光法を用いた低温剛体溶媒中でのレーザー誘起固体化初期過程の研究

(¹信州大教育, ²阪大院基礎工, ³CREST)

○伊藤冬樹¹・石橋千英^{2,3}・伊都将司²・宮坂 博^{2,3}

【序】

我々は 77 K においてピレンを溶質としたメチルシクロヘキサン-イソペンタン混合剛体溶液にレーザー光を照射すると、照射部分にピレンの白色固体が析出する現象を見出した。この現象は、溶液の濃度、照射レーザー光強度、照射数に依存して、ピレンのエキシマー蛍光強度の変化として観測される。光照射によるピレン分子の集合化は、レーザーパルス内でのピレン励起状態における繰り返し励起にともなう熱変換過程およびそれに続く剛体溶媒の溶解が重要な役割を果たしていると考えられる。このことについて時間分解蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線および過渡吸収スペクトル測定などの時間分解分光の観点から、剛体溶媒中におけるピレン分子の固体化初期過程のダイナミクスについて検討した。

【実験】

ピレンは、ヘキサンを溶媒としてシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製したものをを用いた。メチルシクロヘキサンおよびイソペンタンは市販品を用いた。時間分解蛍光スペクトルはナノ秒 YAG レーザー (Quanta Ray, DCR3) を励起光源として、Hamamatsu PMA-50 で測定した。蛍光減衰曲線は、ピコ秒 YAG レーザーを励起光源として、MCP-PMT からの信号をデジタルオシロスコープで記録した。ピコ秒過渡吸収スペクトルは既報と同様のシステムを用いた。

【結果と考察】

温度 77 K、濃度 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のピレン/メチルシクロヘキサン-イソペンタン (4:1) 混合溶液における蛍光スペクトルでは、ピレンのモノマー由来の蛍光のみ観測される。この試料に波長 355 nm のレーザー光を照射した後に蛍光スペクトルを測定すると、モノマー由来の蛍光に加えて、420 nm と 450 nm のピークおよび 480 nm に肩が観測された。これらの発光はそれぞれ、ピレンの会合体からの蛍光とピレンのエキシマー蛍光に帰属される。この蛍光スペクトル変化は、溶液の濃度、照射レーザー光強度、溶媒の組成比に依存する。濃度条件として $2-4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ より高濃度の場合にのみレーザー誘起結晶化が進行する。また、溶媒のガラス転移温度が低い組成の溶媒ほど結晶析出が容易に進行する。レーザー光強度は mJ/cm^2 程度の励起エネルギーが結晶析出のために必要であることがわかった。

レーザー誘起固体化初期過程のダイナミクスについて詳細に検討するために、時間分解蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線およびピコ秒過渡吸収スペクトル測定を行った。濃度 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ピレン/メチルシクロヘキサン-イソペンタン (4:1) 混合溶液の 298 K と 77 K における蛍光減衰曲線を測定した。298 K において、モノマー蛍光は、励起直後から立ち上がり、寿命 3.0 と 60.3 ns の二成分指数関数減衰を示した。一方、

エキシマー蛍光は時定数 11.7 ns で立ち上がり、15.5 と 64.3 ns の二成分指数関数減衰を示した。モノマー蛍光の早い成分とエキシマー蛍光の立ち上がりの時定数との対応より、励起状態のモノマーからエキシマー状態が形成されることを意味している。また、モノマーとエキシマーの両者の減衰の時定数はほぼ一致していることから、77 K においてモノマー-エキシマー間の平衡が成立していることもわかる。一方、77 K におけるエキシマー蛍光は、0.71 ns で立ち上がり、寿命 30.0 と 260 ns の減衰を示し、298 K でのそれとは異なった。より時間分解の高いピコ秒過渡吸収スペクトルの結果からも同様のダイナミクスを支持している。一般に溶液中でのエキシマーの形成は、拡散律速である。溶媒の粘度およびから見積もったエキシマー形成の時定数 ($1/k_{diff}[Py]$) は、12.5 ns であった。298 K で観測されたエキシマーは、拡散過程を経て形成されるものであることを示しており、一方 77 K でのエキシマーは本質的に異なることを示している。

以上の結果より、レーザー誘起固体化現象において、溶質の光吸収による溶液の温度上昇での一時的な液化と溶質の運動性の増加が結晶析出に重要な役割を果たすことが示唆される。しかしながら、レーザーの集光体積および溶液の熱容量から温度上昇を見積もると 0.60 K 程度である。本系

で用いた剛性溶媒系の融点は、90-110 K 程度であり、照射体積全体がレーザー照射による光吸収によって一時的にせよ液化するとは考えにくい。そこで図 1 に示したような、溶質であるピレンの逐次多光子吸収を考慮した局所的な温度上昇を考慮したコンピューターシミュレーションを行った¹。その結果、レーザーパルス内での数回の再吸収-熱放射の繰り返しによって約 20 K ほどの温度上昇を示唆する結果を得た。分子周囲の局所的な温度上昇により溶質ピレンの並進運動が一時的可能となり、隣接溶質間

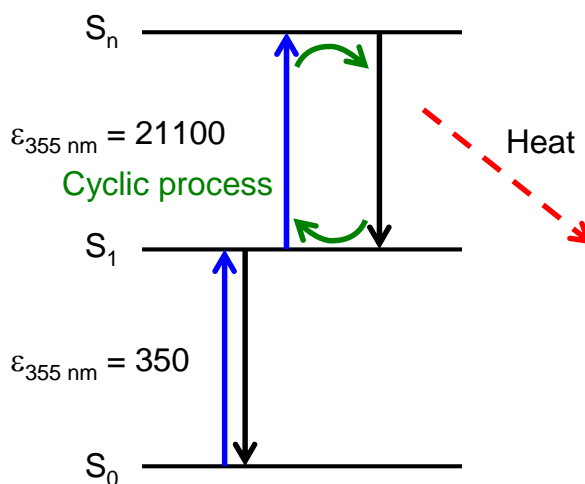


図 1 波長 355 nm で励起した際のピレンのエネルギー図と分子吸光係数。

距離が数 nm 以内であれば溶質分子同士が励起状態の間に出会う確率が存在することが示された。すなわち、(1) 局所的な分子レベルの温度上昇による溶質運動性の増大、

(2) 励起分子-基底状態分子間の相互作用による二量体生成、(3) 温度低下によるこの二量体構造の保持、(4) 次の励起による同様な過程の進行、といった過程を経て熱力学的には安定な結晶析出が進行すると考えられる。

【参考文献】

[1] H. Miyasaka, H. Masuhara and N. Mataga, *Laser Chem.* **1** (1983) 357.