

超臨界トリフルオロメタン中における C153 の溶媒和ダイナミクス

○星原悠司・米谷紀嗣（大阪市大院工）、
梶本興亜（京大院理）、原公彦（京大低温物質科学研究センター）

【序】超臨界流体とは気液の臨界点（臨界圧力と臨界温度）を超えた流体のことで、わずかな圧力・温度変化により多くの溶媒特性の微調整が可能である。これまでに超臨界流体中の溶質分子の溶媒和に関して多くの研究がなされており、臨界点近傍において溶質周囲の局所溶媒密度が増大するなど、興味深い結果が報告されている。しかし、超臨界流体中における溶媒和ダイナミクスは、その時間スケールが一般に数百フェムト秒～数ピコ秒と極めて高速であるため、測定は非常に困難である。本研究では、超臨界トリフルオロメタン中に溶解したプローブ分子クマリン 153（C153）の蛍光寿命を up-conversion 法により測定した。さらに、各波長で測定した蛍光寿命から時間分解蛍光スペクトルを再現し、ダイナミクスストークスシフトの解析を行った。

【方法】二方に石英窓を備えた光学高圧ディスク型セル内（光路長：2mm、容量：6ml）に C153 を濃度 $5 \times 10^{-5} \text{M}$ になるよう調整して仕込んだ。続いてセル内を真空に引いた後、HPLC ポンプを用いて CHF_3 を注入し、 $T=303\text{K}$ 、 $P=5.9$ 及び 9.4MPa に保った。数時間攪拌の後、それぞれについて up-conversion 法により時間分解蛍光スペクトルを測定した。測定に用いた装置図を Fig. 1 に示す。Ti:Sapphire Laser から 800nm （ 75fs 、 80MHz 、 10nJ ）の光を LBO に入射し、第二高調波を発生させた。その第二高調波（ 400nm ）を励起光として試料に照射し、発生した蛍光と Optical Delay Line によって光路差をつけた基本波（ 800nm ）を BBO に入射して up-conversion 光を得た。そして得られた up-conversion 光を分光器で分光し、光電子増倍管を通して Photon Counter で計測した。この方法による装置応答関数の半値幅は約 200fs であった。

また、定常状態の吸収・蛍光スペクトルは三方に石英窓を備えた光学高圧セル（光路長：1cm、容量：3.0ml）内に試料を同様に仕込み、同条件下で、それぞれ分光光度計 V-560 と FP-750 を用いて測定した。

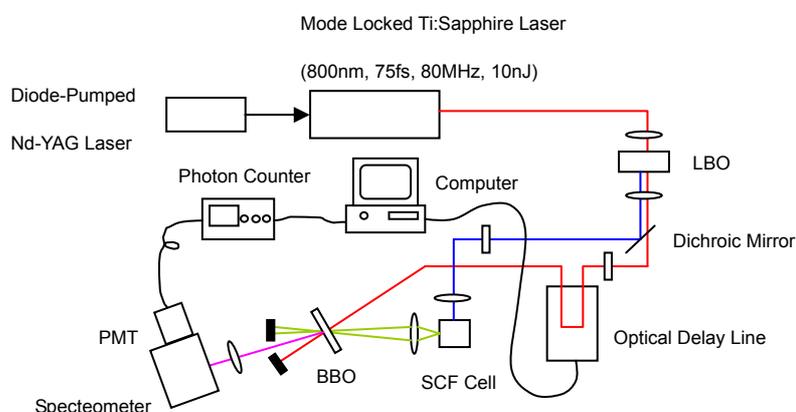


Fig. 1. Schematic diagram of the up-conversion system used in this study.

【結果】 up-conversion 法により得られた蛍光寿命曲線の一例を Fig. 2 に示す。ここでは蛍光波長 440nm についての結果を示したが、長波長になるにしたがって蛍光強度の立ち上がりが見られた。それぞれの波長における蛍光の時間変化を装置応答関数と二成分、または三成分の指数関数のコンボリューション関数で最適化し寿命を得た。各波長についての蛍光寿命から、時間分解蛍光スペクトルを再現した。それらを Log-normal 関数で最適化し、蛍光スペクトルの最大波数 $\nu(t)$ を見積もった。さらに、次式で定義される時間相関関数 $C(t)$ を指数関数で最適化することにより、溶媒和時間 τ_s を得た。

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)}$$

ここで $\nu(0)$ 、 $\nu(\infty)$ はそれぞれ $t=0$ 、 $t=\infty$ における蛍光スペクトルの最大波数である。圧力 $P=5.9$ 、 9.4MPa についてそれぞれ $\nu(\infty)=19733\text{cm}^{-1}$ 、 19681cm^{-1} である。

また常温・常圧下の *n*-ヘキサン中および圧力 $P=5.9$ 、 9.4MPa のトリフルオロメタン中における C153 の吸収・蛍光スペクトルを測定した。ヘキサン中での吸収・蛍光スペクトルを Fig. 3 に示した。極性溶媒トリフルオロメタン中では吸収・蛍光それぞれにおいて、圧力増加に伴ったレッドシフトが見られた。Maroncelli et al. の報告[1]に従い、極性・無極性両溶媒中での定常状態スペクトルから、 $t=0$ における各圧力での蛍光スペクトルを見積もった。得られた $t=0$ の蛍光スペクトルを Fig. 4 に示す。このスペクトルを Log-normal 関数で最適化し、圧力 $P=5.9$ 、 9.4MPa についてそれぞれ最大波数 $\nu(0)=21494\text{cm}^{-1}$ 、 21418cm^{-1} を得た。

以上の結果から溶媒和時間 τ_s は、 $T=303\text{K}$ 、 $P=5.9\text{MPa}$ において $\tau_s=0.52\text{ps}$ 、また $T=303\text{K}$ 、 $P=9.4\text{MPa}$ においては $\tau_s=2.18\text{ps}$ となり、圧力とともに増大することが明らかになった。詳細な報告については発表で行う。

【参考文献】

[1] R.S.Fee, M.Maroncelli, Chem. Phys. 183 (1994) 235

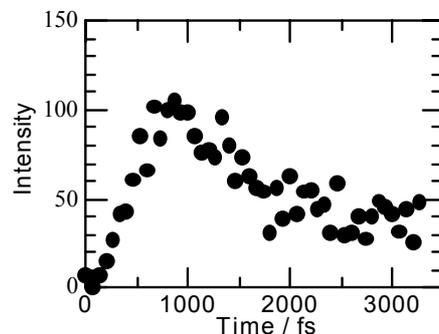


Fig. 2. The up-conversion signal from emission of C153 in CHF_3 at 303K, 5.9MPa. $\lambda_{\text{em}}=440\text{nm}$

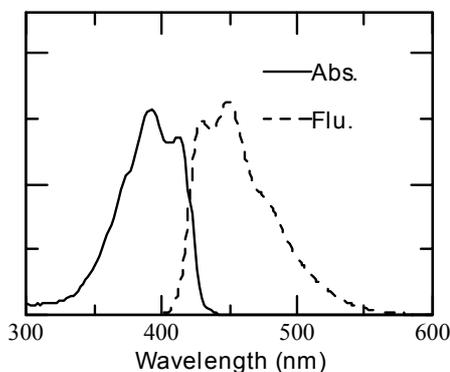


Fig. 3. Steady-state spectra of C153 in *n*-hexane at 303K

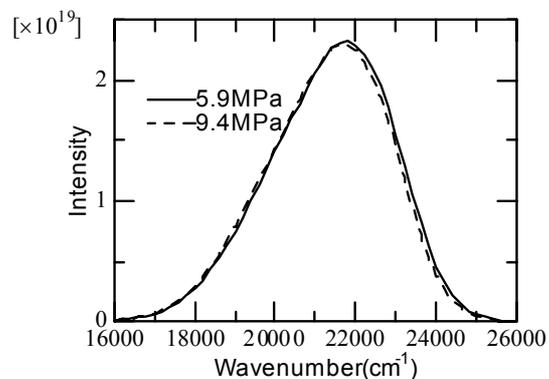


Fig. 4. The estimated time-zero emission spectrum at 303K, 5.9MPa and 9.4MPa