4Aa01

過渡回折格子法を用いた超臨界流体中における アズレンの振動緩和過程の研究

(京大院理¹・京大国際融合創造セ²)〇山本義則¹・木村佳文²・寺嶋正秀¹

1.序

光励起分子のエネルギー散逸過程は、おおむね次の連続したプロセスで記述できると考えら れる。はじめに(1)励起分子近傍の溶媒分子との相互作用によるエネルギーの受け渡しがおこ り、次に(2)エネルギーを受け取った溶媒分子からさらに系全体へのエネルギー移動過程がお こる。エネルギー緩和機構の研究は、このおのおののプロセスがどの程度の速さで起こり、ど のようなメカニズムに支配されているかを明らかにすることにある。このようなエネルギーダ イナミクスを議論する上で、気相から液相へと連続的に密度を変化することのできる超臨界流 体は、(1)、(2)いずれのプロセスについても大きく環境をかえることのできる非常に魅力的な、 かつ適切な媒体であるといえる。

これまでの振動緩和の実験の多くが、過渡吸収法などのエネルギーを散逸する側の溶質分子 をプローブとする手法で行われてきており、それはもっぱら溶質・溶媒のエネルギーの受け渡 し[(1)のプロセス]をプローブする方法であった。今回、我々は過渡回折格子法(TG法)を用い て最終的なエネルギーの受け取り手である溶媒から発生する音響波を解析することにより、溶 媒の温度上昇過程を超臨界流体中で測定した。対象としたのはこれまで溶質プローブとして振 動エネルギー緩和が盛んに研究されてきたアズレン分子であり、溶質プローブ、溶媒プローブ の実験の結果からエネルギー緩和機構における溶媒分子間のエネルギー移動[(2)のプロセス] の検討を試みた結果を報告する。

2.実験

TG 測定はおおむね既報の方法によった¹⁾。ただし、**OPA** 励起光としてはアンプ内蔵型のファイバーレーザー (CPA-2001)をベースに自作のOPAシステムによる波 長 570nm の光を用いた。OPA システムは田原らのも のを参考にした²⁾が、今回の実験では励起光のバン ド幅を狭くするために、白色光を半値幅 10 nm のバ ンドパスフィルター(中心波長 570nm)を通してから アンプをおこない、更に半値幅 3nm のバンドパスフ



図1. ポンプ及びプローブ光の配置図

ィルターに通した。典型的な励起光のパルス幅は 150fs であった。図1にポンプ及びプローブ 光の配置の概略図を示す。時間分解能を上げるため励起光の交差角度を約180度にし、プロー ブ光はポンプ光と同色で、ポンプ光に対し約3度の角度で入射した。測定には高温高圧セルを 用いて光路長が1mmになるようにし、溶媒としてはエタン(C₂H₆,臨界温度 T_c=305.5K)を用い 298K、383K で溶媒の密度を変化させてそれぞれ測定を行った。アズレンは真空昇華を2回お こなったものをもちいた。

<u>3.結果と考察</u>

アズレンは S₁ 状態に光励起されると、そこから高速の内部転換により基底状態の高振動状

態に遷移した後、振動エネルギー緩和により振動基底状態に戻る。この振動緩和過程で溶媒へ と熱が放出されて、溶媒が過熱され音響信号が発生する。観測される音響信号の立ち上がり速 度は溶媒の温度上昇の速度に応じて変化するため、その波形を測定することでピコ秒の時間分 解能で溶媒の温度上昇速度が求められる。図2に典型的な TG 音響信号として 383K、換算密 度 $\rho_r = 1.27 (\rho_r = \rho / \rho_c)$ の結果を示す。この信号を次式に従って解析した³⁾。

$$I_{TG}(t) \propto \left(\left\{ \frac{1}{k_{th} + \omega^2} \left[\left(\frac{k_{th}}{\omega} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-k_{th} t) \right] - \frac{1}{\left(1/\tau_{temp} \right)^2 + \omega^2} \left[\left(\frac{1}{\omega \tau_{temp}} \sin(\omega t) - \cos(\omega t) \right) \times \exp(-d_a t) + \exp(-t/\tau_{temp}) \right] \right)^2$$

ここで、q, kth, ω, da, およびτtemp はそれぞれグレーティン グ格子ベクトル、熱拡散係数、音波の周波数、音波の減 衰定数、および溶媒の温度上昇速度である。長時間領域 の測定[図2(a)]で音波の振動数と減衰定数を決定し、こ れを用いて短時間領域[図2(b)]で温度上昇速度_{τtemp}を 決定した。図3に TG 信号の音響解析から得られた温度 上昇速度tempと、過渡吸収法によって決定されたエネル ギー緩和速度ττ⁴⁾を比較した結果を示す。図に示される ように、測定をおこなったいずれの密度においても、TG 法で観測される温度上昇速度のほうが遅いという結果が 得られた。また種々の液体中でおこなった結果も同様の 傾向が見られた。講演では 298K の結果もあわせて、溶 媒分子間のエネルギー移動プロセスについて、熱伝導機 構の関与などから考察を行った結果を議論する予定であ る。なおこの研究は、住友財団基礎科学研究助成のサポ ートによっておこなわれた。



図3.TG法での温度上昇速度と過渡吸収(TA)法 でのエネルギー緩和速度との比較



図2.383K, pr = 1.27 でのTG音響信号

[参考文献]

 M. Terazima, M. Takezaki, S. Yamaguchi,
 N. Hiora, J. Chem. Phys., 109, 603 (1998)
 2)S. Takeuchi and T. Tahara, Chem. Phys. Lett., 326, 430 (2000).

3) L. Genberg, Q. Bao, S. Gracewski, R.
J. D. Miller, *Chem. Phys.* 131, 81 (1989)
4)D. Schwarzer, J. Troe, M. Votsmeier, and M.
Zerezke, *J. Chem. Phys.*, 105, 3121 (1996)