

超臨界流体中における振動エネルギー緩和機構の検討

(京大院理) ○下島 淳彦、藤原 洋規、梶本 興亜

The mechanism of the vibrational energy relaxation in supercritical fluids.

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.) ○Atsuhiko Shimojima, Hiroki Fujiwara, Okitsugu Kajimoto

【緒言】 振動エネルギーの緩和過程は光化学反応の初期過程において重要な役割を果たしており、これまで気相や液相中において多くの研究がなされている。我々は気相的領域から液相的領域まで連続的に密度を変える事ができる超臨界流体を溶媒として用いることで、振動緩和過程における溶質・溶媒間の相互作用の影響を系統的に調べる事を目的に研究を行ってきた¹⁾²⁾。その結果、超臨界 CO₂、Xe、SF₆ の各溶媒において、CH₂I₂ 分子の振動緩和過程を過渡吸収法を用いて観測することに成功した。今回、MDシミュレーションを行って Landau-Teller の表式に基づいて速度定数を計算し、分子内・分子間でのエネルギー移動ダイナミクスに対する溶媒の影響について考察した。

【実験結果】 測定は Pump-Probe 法を用いて行った。まずフェムト秒近赤外レーザーパルス (～1.6 μm) を用いて溶質分子 CH₂I₂ を C-H 伸縮振動の倍音に励起する。続いて紫外光 (～390 nm) を照射し、透過光の強度変化を観測する。図1に超臨界 Xe 中で測定された過渡吸収シグナルを示す。励起直後にはシグナルは現れないが、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) によって Frank-Condon Active であるとされる C-I 伸縮振動モードを含む振動励起状態が生成し、過渡吸収シグナルが立ち上がる。その後、分子間エネルギー移動(VET)によって振動エネルギーが溶媒分子に散逸していくと共にシグナル強度も減少する。

各溶媒について密度を変えて測定を行ない、立ち上がり(IVR)と減衰(VET)の時定数の密度依存性をまとめたのが図2、図3である。また超臨界 SF₆ 中でも同様の実験を行った結果、高密度領域においてはほぼ CO₂ と同じ速度定数が得られた。²⁾

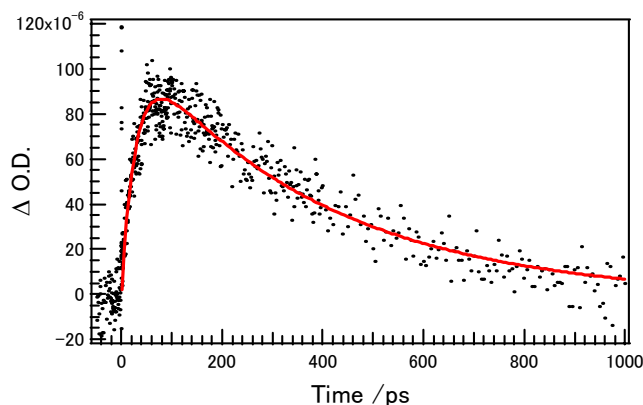


図1：超臨界Xe中の過渡吸収シグナル
(Tr=1.08、ρ r=0.98)

【計算】 一次の時間依存の摂動法に基づいて、振動緩和過程の速度定数 k は次の様な Landau-Teller の表式を用いて表すことができる

$$k = \frac{1}{mk_B T} \int_0^\infty dt \cos(\omega t) \langle F(0)F(t) \rangle$$

ここで、 m 、 k_B 、 T はそれぞれ換算質量、ボルツマン定数、温度であり、 ω は始状態と終状態のエネルギー差である。MDシミュレーションを行なう事により各時刻における溶媒から受けるFriction Forceを振動モードごとに求め、そのパワースペクトルを取る事で振動状態間の遷移速度を見積もる事ができる。

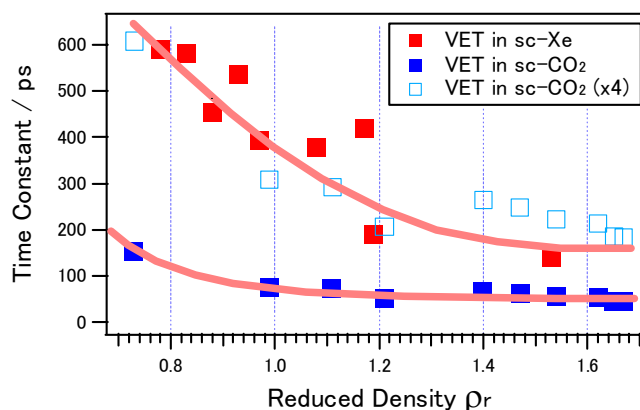


図2: VET速度の密度依存性

【結果と考察】 VET 速度の密度依存性については、気相中におけるIBCモデルを拡張し、衝突頻度因子 Z を溶媒密度と動径分布関数の積に比例するとしてうまく説明できる事が報告されている。我々も MD シミュレーションを行なって動径分布関数を計算し、超臨界CO₂中におけるVET速度の密度依存性をほぼ再現する事ができた。

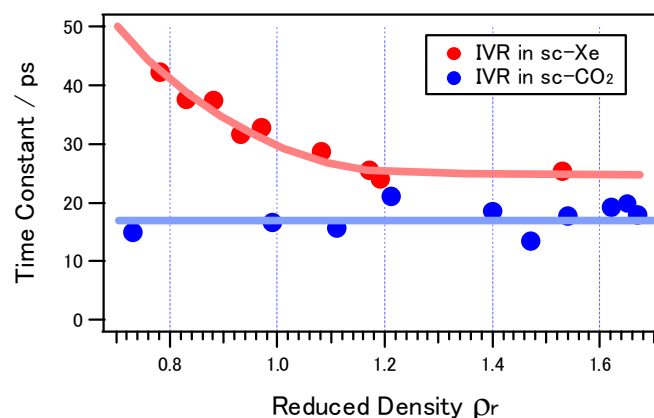


図3: IVR速度の密度依存性

IVR に関しては、通常の溶液中では溶媒の影響はほとんど受けず、溶媒依存性などもほとんど無いと考えられてきた。しかし、超臨界流体中で得られた結果を見ると、超臨界CO₂中では溶媒密度を変えても値はほとんど変わらないのに対し、超臨界Xe中では溶媒密度を下げていくと、それに伴ってIVRの時定数も遅くなっていく現象が観測された。我々が測定を行ったXe、CO₂、SF₆分子は大きさ、形状、分極率等、それぞれ異なっているため、IVRに影響を与える因子を直ちに特定する事はできない。現在の所、溶媒分子が振動の自由度を持っている場合は溶媒の密度が比較的薄い状態でもbath modeがほとんど連続的になってIVRが大きく加速されるため、それ以上密度を変えても速度はほとんど変化しないが、Xeの様な溶媒ではbath modeはまだ離散的であるため、密度を上げていく事で徐々にIVRが早くなるという仮説が有力である。本講演では、今回のシミュレーションによって求められたIVR速度の密度依存性の傾向と合わせて検討する事で、IVRの過程において溶媒分子が果たしている役割について議論を行なう。

【参考文献】

- 1) Sekiguchi, et. al.; Chem. Phys. Lett. (2003) **370**, 303-
- 2) 藤原、下島、梶本; 第19回化学反応討論会(2003、仙台)、2P30