

2S02 光熱分光法による凝縮相でのエネルギー散逸過程の研究

(京大国際融合創造セ) 木村佳文

【序】溶液中において振動励起された分子のエネルギー緩和過程を理解することは溶液化学の中心課題のひとつであり、超高速分光法をもちいてこれまでさまざまな研究がなされてきた。しかしながら従来の研究の多くは、振動励起分子のエネルギー散逸過程を観測するものであり、エネルギーの受け手である溶媒のエネルギー増加を観測する研究例は少なかったのが実状である。われわれの研究グループでは、過渡回折格子法を用いて溶媒の温度上昇を観測することにより、エネルギーの受け手である溶媒分子から振動エネルギー緩和過程にアプローチをおこなってきた[1]。ここでは特に筆者が中心となって研究をすすめてきた、超臨界流体中でのアズレンの振動緩和過程の研究、ならびに反応中間体である溶媒和電子のエネルギーダイナミクスの研究をおこなった例を中心に紹介する。

【実験システムの概要】 過渡回折法では、パルスレーザーの交差励起で光励起された分子が、熱を放出することで発生する音波の立ち上がり速度を評価する。図1に溶媒和電子のエネルギー緩和の測定に用いた装置の概略図を示す。ファイバーレーザーの基本波(CPA-2001, 1 kHz, 800 mW, 776 nm)による自作の OPA システムの出力(640 nm, 180 fs)

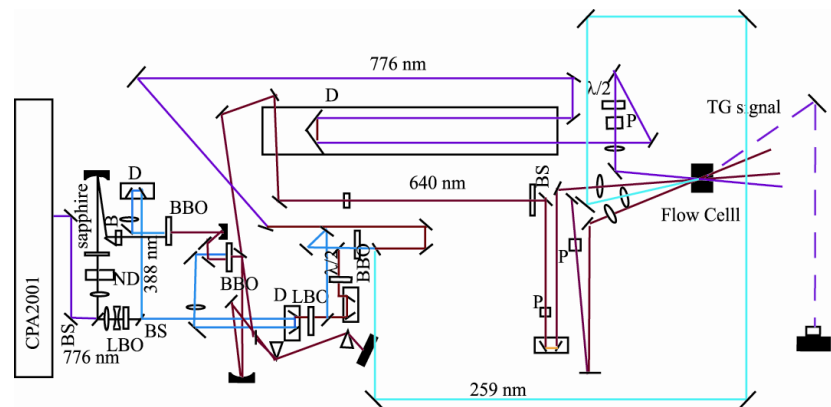


図1 実験装置の概略図。

を溶媒和電子を励起するポンプ光として用い、プローブ光には基本波を用いた。ポンプ光の交差角度は約 30 度である。溶媒和電子の生成には OPA をアンプした残りの基本波によって 3 倍波を生成し、これをヨウ化物イオンを含む溶液に照射することで、溶媒和電子を生成した。生成パルスとポンプパルスの遅延はおおむね 3ns とした。

生成パルス系を除くほぼ同様のシステムを超臨界流体中でのアズレンの振動緩和の研究に用いた。波長はポンプ・プローブ光ともに 580nm とし、ポンプ光の交差角度は 180 度、プローブ光はポンプ光に対して 3 度の角度で入射した。交差角度を大きく取ったのは、超臨界流体の音速が通常の溶液と比較して小さいために、30 度の交差角度では音響信号の周波数 $\omega(=qc, q=2n\sin\theta/\lambda; \theta$ は交差角度、 λ は励起波長、 c は音速)が小さく、十分な時間分解能が得られないからである。また高圧条件下の測定には既報の高圧容器を用いた[2]。

【超臨界流体中でのアズレンの振動緩和】 アズレンは S_1 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。図2に Xe 中でみられる典型的な TG 信号を示す。この信号に対し、溶媒の温度上昇に伴う屈折率変化のみを考慮した以下の式に基づき解析をおこなった[3]。

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

ここで、 k_{th} , d_a , および τ_{temp} はそれぞれ、熱拡散係数、音波の減衰定数、および溶媒の温度上昇時間である。図の赤線で示されるように、実験データはこの式でよく再現された。

図3に TG 法でえられた温度上昇時間(τ_{temp})と過渡吸収法で得られた溶質アズレンのエネルギー散逸時間(τ_{TA})を比較した結果を示す。図に示されるように Xe では両者はおおむね一致す

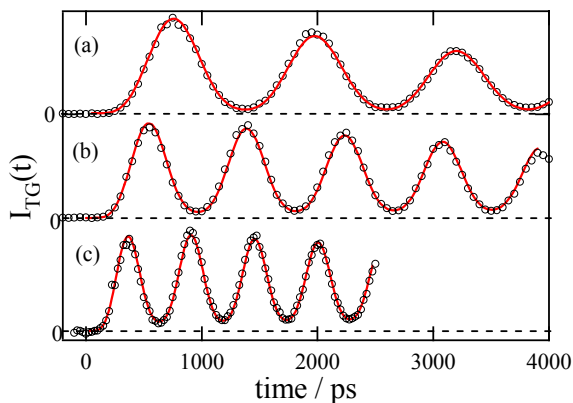


図2 383K の Xe 中でのアズレン光励起でえられる TG 音響信号の例。(a)14.4 MPa ($\rho_r = 0.81$, where $\rho_r = \rho/\rho_0$), (b) 23.8 MPa ($\rho_r = 1.32$), and (c)44.7 MPa ($\rho_r = 1.78$).

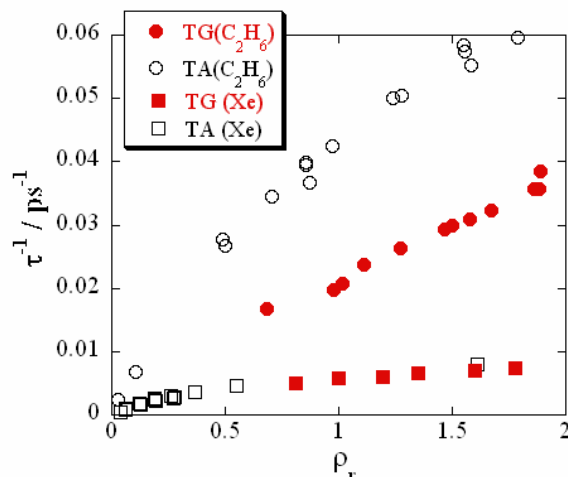


図3 TG 測定で決定した溶媒温度上昇速度と過渡吸収法により決定した溶質のエネルギー緩和時間の比較。過渡吸収の結果は文献[4]による。

るのに対し、エタンでは τ_{tmp}^{-1} のほうが τ_{TA}^{-1} より小さい結果となる。単原子分子である Xe 中では溶質が散逸したエネルギーがそのまま溶媒の並進エネルギーとなり温度上昇に反映されるため両者がほぼ一致する。一方、多原子分子であるエタン中では溶質が散逸したエネルギーの一部が溶媒の振動エネルギーへとながれ、溶媒の振動エネルギーから並進エネルギーへの変換に時間がかかるために両者に違いが生じるものと考えられる。

【溶媒和電子のエネルギーダイナミクス】 溶媒和電子は溶液中に存在する最も簡単な量子系であり、その光励起ダイナミクスはこれまで過渡吸収法により詳細に研究されてきたが、エネルギーダイナミクスの観点から研究をすすめた例はこれまで存在しない。本研究ではポンプ光により光励起された溶媒和電子が基底状態に遷移し、エネルギー緩和していくプロセスで放出されるエネルギーを TG 法で検出した。図4に溶媒和電子による音響信号の一例を示す。生成パルスが存在しないときにはこの信号は得られないこと、またヨウ化物イオンを含まない純粋な溶媒でも信号が見られないことから、この信号は溶媒和電子に由来するものであると同定した。この式をアズレンの場合と同様の式で最適化をおこない、溶媒和電子のエネルギー緩和にともなう溶媒の温度上昇時間を決定した。得られた時定数はメタノールで 16ps、エタノールで 15ps 程度であり、過渡吸収法によって求められる励起状態の緩和時間より長い[5]。これは先ほどのアズレンの例にもあったように、溶媒和電子の余剰エネルギーが一部溶媒分子の振動エネルギーに流れ込むことによるものと考えられる。

以上の詳細ならびに貴金属微粒子に対して同様の手法を適用した結果を講演で紹介する予定である。なおこれらの研究は、寺嶋正秀京都大学教授ならびに修士の学生であった山本義則君との共同研究である。また、住友財団基礎科学研究助成、公益信託三菱化学研究奨励基金、及び 21 世紀 COE のサポートによって行われた。

参考文献

- [1] M. Terazima et al., *J. Chem. Phys.*, **109**, 603 (1998)
- [2] Y. Kimura et al., *Anal. Sci.*, **17**, s234, (2001).
- [3] L. Genberg et al., *Chem. Phys.* **131**, 81 (1989).
- [4] D. Schwarzer et al., *J. Chem. Phys.*, **105**, 3121 (1996).
- [5] P. K. Walhout, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 135 (1995).

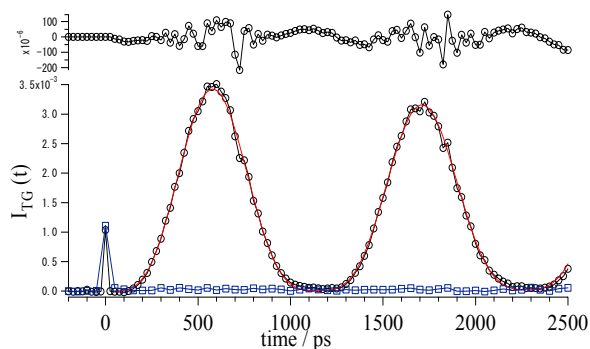


図4 メタノール中での TG 音響信号の一例。青の四角は生成パルスを入れないときに見られる信号。上図はフィッティングの残差を示す。