

3P081

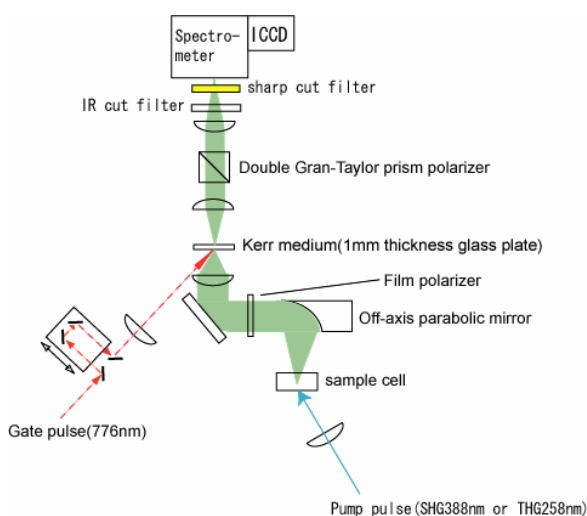
光カーゲート法による超臨界流体中での時間分解蛍光測定

(京大院理*,京大 IIC**) 長尾智史*, 木村佳文**, 寺嶋正秀*

【序】超臨界流体中での電子励起状態における超高速のダイナミクスを調べるにあたって、時間分解蛍光測定は非常に有効な手段である。我々はこれまで、ストリークカメラを用いた時間分解蛍光測定により、超臨界二酸化炭素やエタン中における振動緩和過程の研究を行ってきた[1,2]。しかしながら我々の所有するストリークカメラの時間応答は 30ps 程度であり、ピコ秒程度のより速い応答が期待される超臨界アルコールや超臨界水など、水素結合を形成する溶媒への適用は困難であった。われわれはサブピコ秒の時間領域での超臨界流体中の分子の蛍光スペクトルを観測することを目標に、光カーゲート法による蛍光スペクトル観測システムの開発を進めてきた。昨年度の討論会で報告したように、高速の ICCD カメラとカーゲートシステムを組み合わせることにより、蛍光寿命が 5 ナノ秒以上もあるような長寿命蛍光のサンプルに対しても、高 S/N でサブピコ秒の時間分解能で蛍光スペクトルを測定することに成功した。

今回、このシステムを利用して、高温高压の超臨界流体中での振動緩和過程を測定することを目的に、ペリレンを溶質分子としてシクロヘキサンならびにメタノールを溶媒として時間分解蛍光スペクトルの評価をおこなった。その結果、259nm で励起した際の時間分解蛍光スペクトルの初期過程において、蛍光スペクトルの形状が時間変化することを見出した。また、ペリレンの蛍光スペクトル形状変化の振動余剰エネルギー依存性を評価し、溶液中の蛍光スペクトルの時間変化が振動余剰エネルギーの変化に対応していることがわかったので、その結果を紹介する。

【実験 1】光カーゲートの光学系の概略図を右に示す。実験系の詳細は永原らのものを参考にした[3]。カー媒体には SCHOTT 社の SF57 という高屈折率かつ高分散のガラスを 1mm 厚に研磨したものをを用いた。実験条件として、10cm 四方程度の高温高压セルを用いる必要があるため、蛍光の収束には軸外し放物面鏡 (JANOS 社製 A8037-201, 焦点距離 101.60mm, 直径 50.80mm) をを用いた。カー媒体上での蛍光の集光特性とクロスニコルによる消光比をあげる為に、カー媒体への蛍光集光は平面鏡とレンズによる組み合わせで集光している。励起光としては Ti:Sapphire 再生増幅器 (Clark 社製, CPA2001) の 3 倍波 (259 nm, 1kHz) を用い、ゲート光としては基本波 (776nm, FWHM=160fs) をを用いた。検出器には PicoStarHR(Lavision 社)を用い、ゲート幅は約 200ps で測定を行った。超臨界流体の測定用に用いる高温高压セルは 50MPa,400 まで使えるものであり、XYZ ステージ上に固定され、容易に光軸合わせをすることができる[5]。今回の測定結果は 1mm の石英セルを用いたものである。蛍光スペクトルの群速度分散の補正は、クマリン 153 のシクロヘキサン溶液の蛍光の立ち上がりを測定し、そこから各波長での時刻ゼロを決定して補正を行った。



実験系の略図

Laser system: Ti:Sapphire再生増幅器(Clark社製, CPA2001)
ICCD: PicoStarHR(Lavision社製)

【実験2】ペリレンの蛍光スペクトル形状の振動余剰エネルギー依存性を評価するために、衝突によるエネルギー緩和が起こらない希薄気体状態でのペリレンでの蛍光スペクトル測定を行った。気体状態のペリレンを用いることでスペクトル形状変化の振動余剰エネルギー依存性を評価した。石英セルは再結晶により精製したペリレンを入れ、真空ラインで 2×10^{-4} torr 程度まで真空引きした後、セルを封かんした。常温ではペリレンの蒸気圧が低いために、このセルを高温恒温槽に入れ 250 で蛍光測定を行った。恒温槽は三方窓付きの真鍮製で、全体を 120 ワットのカートリッジヒーター2本で加熱し、熱電対とリレーで制御した。励起光は Nd:YAG レーザ(Continuum 社製 Surelite II)と色素レーザ(Continuum 社製 ND6000)の組み合わせで、倍波、和周波を利用しながら、435, 422, 420, 408, 400, 390, 376, 355, 336, 319, 310, 295, 285, 275 266 nm で測定を行った。90°方向の蛍光を分光器(ACTON 社製 Spectra Pro 2300i)に集光し、ICCD(Princeton Instruments 社製 PI-MAX102)で検出した。

【結果と考察】光カーゲート法により得られたシクロヘキサン中での時間分解スペクトルの一例を図2に示す。時間の経過と共にフランクコンドン構造がはっきりしてゆく様子が観測された。同様のスペクトル変化はメタノール中でも観測された。

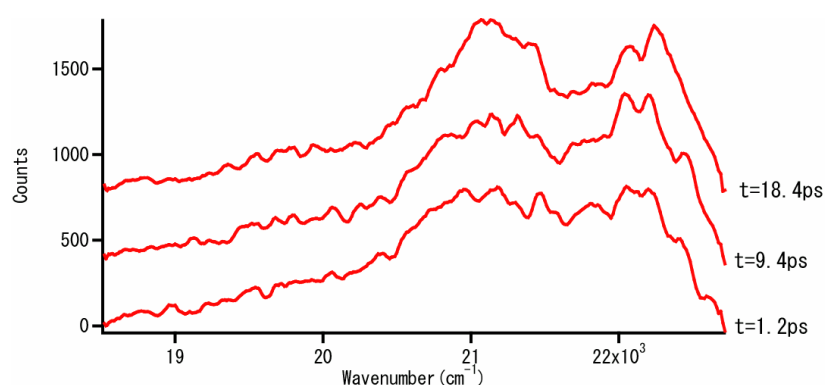


図2、時間分解蛍光スペクトル(Perylene/cyc6)

一方で図3に気相領域でのペリレンの蛍光スペクトル形状の励起波長依存性を示す。与えた振動余剰エネルギーの減少と共にフランクコンドン構造がはっきりしてゆく様子が観測された。この傾向は図2で見られた様子とおおまかに一致する。

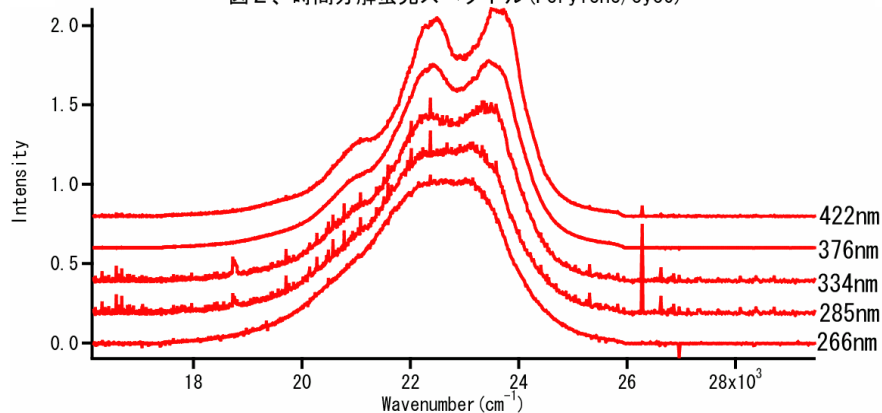


図3、蛍光スペクトルの励起波長依存性

ただし溶液中での定常蛍光スペクトルと比較して 0-0 遷移の位置がずれており、またブロードニングが見られる。今後両者の対応関係をより詳細に検討するとともに、溶媒として超臨界メタノールを用いた測定をおこない検討を進めていく予定である。

【謝辞】本研究は、財団法人倉田記念日立科学技術財団および科学研究費(No.16350010)の支援によって行われました。

【参考文献】

- 1 . T. Yamaguchi, Y. Kimura, and N. Hirota *J. Chem. Phys.* **113**, 7 (2000)
- 2 . T. Yamaguchi, Y. Kimura, and N. Hirota *J. Chem. Phys.* **113**, 10 (2000)
- 3 . 永原哲彦 大阪大学大学院基礎工学研究科における博士論文
- 4 . S. Arzhantsev, and M. Maroncelli, *Appl. Spectrosc.*, **59**, 206 (2005).
- 5 . 木村佳文、網田富士嗣、藤澤知績、高圧力の科学と技術、**16**, 87 (2006)