

P1003

過渡回折格子法による超臨界アルコール中の分子ダイナミクスの測定

(京大院理) 大森 努・木村佳文・廣田 襄・寺嶋正秀

1. はじめに 超臨界域をふくむ高温高压のアルコールは、今日新しい反応の場として盛んに研究が進められている。このような反応への応用を考える際に、超臨界アルコールの熱拡散や音速、あるいはアルコール中での分子拡散などのダイナミックな性質は非常に重要な役割を果たす。しかしながら、超臨界アルコールに対する研究例は少なく、データがほとんど存在しないのが現状である。今回、我々は過渡回折格子(TG)法を用いることにより、超臨界エタノールおよびメタノールの熱拡散定数ならびに音速を簡便に測定することに成功するとともに、アルコール中での水素引き抜き反応で生じる反応中間体ラジカルの測定に成功したのでその結果を報告する。

2. 実験 TG測定では、励起光源としてNd-YAGレーザーの3倍波(355 nm, 8 ns)を用い、これをビームスプリッターで二つに分けて、サンプル中で同時に交差させることにより過渡的干渉縞を生成させた。この光強度の変調にしたがって溶質分子が光励起された後の、溶液の屈折率の変化を、回折条件を満たすように入射されたプローブ光(He-Ne CW, 633 nm)の回折光強度によって測定した。超臨界アルコールの測定では、高温、高压の実験条件が要求されるので、今回、新たに高温高压用の光学容器を製作し実験に用いた。測定はメタノール(臨界温度 $T_c=512.6\text{K}$)で540K、エタノール(EtOH, $T_c=516.3\text{K}$)で543Kでおこなった。溶質分子としてはニトロベンゼンあるいはベンゾフェノン(BP)を用いた。

3. 結果と考察 図1は溶質をBPにしたときに得られる典型的なTG信号の時間変化を示す。はじめに音響信号の変調を伴いながら反応熱による熱グレーティングの信号が立ち上がり(a)、その熱の拡散によって信号が減衰した後(b)、BPとエタノールの水素引き抜き反応によって生成したベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)と、BPによる信号が、拡散によって減衰していく様子(c)がわかる。これらの信号を解析することにより、エタノールの音速(V_s)、熱拡散係数(D_{th})、およびBP、BPKの拡散係数 D_{BP} 、 D_{rad} が求まる。図2および図3にエタノール中での測定結果を示す。熱拡散係数および音速は他の流体で見られるように臨界密度よりも少し低い領域で最小値を示す。また、ラジカルの拡散係数は臨界密度近傍の中密度領域でStokes-Einsteinの法則からずれる傾向を示すことが明らかとなった。

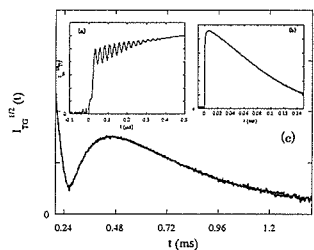


Fig. 1 Typical time profiles of TG signal for BP in EtOH.

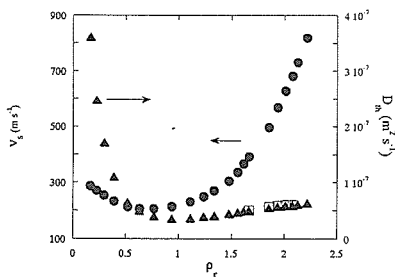


Fig. 2 Density dependence of the D_{th} and V_s for EtOH at 543K.

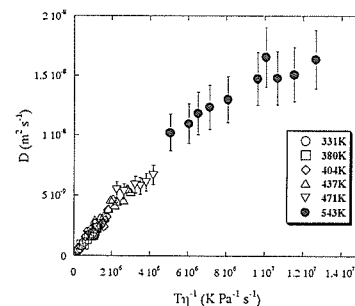


Fig. 3 Viscosity dependence of the D_{rad} in EtOH at 543K.

P1004

赤外ポンププローブ法による超臨界 CO₂ 中での振動緩和時間の測定

京大院理 下島 淳彦*、関口 健太郎、梶本 興亜

(*CREST 研究員)

【緒言】超臨界流体中における溶質-溶媒相互作用を分子レベルで明らかにするために、我々は超臨界流体に溶解した分子の振動エネルギー緩和過程に注目して研究を行っている。これまでフェムト秒レーザーシステムを用いた IR-UV 二光子蛍光法によって分子内、および分子間での緩和過程の測定を行ってきたが、今回は新たに赤外ポンププローブ実験装置を製作し、溶媒へのエネルギー散逸過程を観測する事を試みた。

【実験装置】実験装置の概略を右図に示す。フェムト秒モードロックチタンサファイアレーザーを光源として再生増幅した後に OPA によってシグナル光、アイドラー光の二波長の近赤外光を得て、これから非線形結晶によって差周波を取ることで赤外光 ($\sim 3.3\mu\text{m}$, $\sim 4\mu\text{J}$, $\sim 200\text{fs}$) を生成する。この赤外光をビームスプリッターで二つに分け、強い方の光 (ポンプ光) でまず溶質分子を振動励起し、時間遅延をつけてプローブ光を照射する。プローブ光の透過光強度を遅延時間の関数としてプロットする事で、分子がエネルギーの散逸によって振動基底状態に戻る様子を観測することができる。

【実験結果】CH₄ の C-H 伸縮振動 (ν_3 モード: 3018cm^{-1}) の振動緩和過程を超臨界 CO₂ 中で測定した。常温で 1 気圧の CH₄ ガスを封入した高压セルにポンプで CO₂ ガスを送って加圧し、温水によって温度を制御する。CH₄ ガスのみの場合、20 ps 程度の時定数でエネルギーの散逸により基底状態の吸収が回復していく様子が観測された。今後、超臨界 CO₂ 中での振動緩和時間を流体密度を変えて測定し、超臨界流体中での溶媒と構造と緩和過程について議論する。

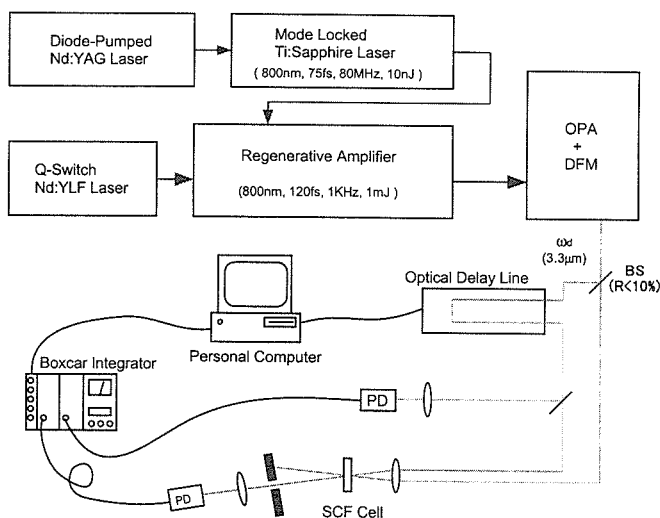


Fig.1 Experimental Setup for IR Pump-Probe Measurement