

1 緒言

レーザーを光源とした実験技術の最近の著しい発展に伴って、時間分解能がフェムト秒領域での溶液の反応速度、溶媒和時間、溶液中の分子の回転緩和時間などの溶液のダイナミクスについての実時間測定が可能になっている。時間分解能は、単一光子計数 (Time-Correlated Single Photon Counting; TCSPC) 法¹⁾ によると ~ 30 ps (fwhm) である。和周波発生 (Up-Conversion; UC) 法²⁾ では時間分解能は 200 \sim 300 fs (fwhm) が可能である。

われわれは高圧溶液についての反応速度の測定、溶媒和時間、回転緩和時間の測定を行っている。溶液における加圧実験は、単一溶媒について、溶媒粘度を連続かつ大幅に変化させることを可能にする。本講演では Ti:Sapphire レーザーの倍波あるいは3倍波を光源とした TCSPC 法による反応速度の測定、溶媒和時間の測定と、UC 法による溶液中の分子の回転緩和時間の測定について紹介する。

2 反応速度の測定

1) TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer) 状態の生成速度の溶媒粘性効果を調べた。³⁾ 低圧での低粘性領域では反応速度は溶媒緩和に支配されるが、高圧での高粘性になるにしたがって、溶媒緩和に支配されない機構へと移行する (Pressure Tuning)。

2) アルカン溶媒中での2-アルケニルアンアントラセン類の励起状態での *s-trans* \rightarrow *s-cis* 異性化反応を対象として動的溶媒効果を調べた。超臨界エタンの低粘性状態から *n*-デカンに至る一連のアルカンの圧縮液相状態に至る広範囲な粘性領域の溶媒中での速度定数を決定した。この異性化反応は溶媒の極性による効果が完全に無視できるので動的溶媒効果を調べるための絶好のモデル系である。エネルギー拡散が支配する領域から空間拡散への移行を意味する "Kramers 反転" を検証した。⁴⁾

3 溶媒和時間の測定

蛍光プローブ分子 (Coumarin153: C153) を用いて時間依存蛍光スペクトルを測定して、溶媒和時間 (τ_s) を決定する。均一溶媒の τ_s について、誘電緩和時間との相関

を調べた。⁵⁾ 不均一なミセル界面での水和時間の測定を行った。⁶⁾ イオン性のミセルと非イオン性のミセルでは顕著な差異が観測される。

4 回転緩和時間の測定

偏光解消の測定によって、溶媒中での分子の回転緩和時間 (τ_R) を決定する。棒状の分子 (*p*-Terphenyl: PTP) および平板状の分子 C153 を溶質分子として、それぞれについてアルカン溶媒とアルコール溶媒中での τ_R を比較検討した。^{2,7)} それぞれの特質を反映した顕著な差異が観測される。

参考文献

- 1) K. Hara, N. Kometani, O. Kajimoto, Chem. Phys. Lett., 225, 381 (1994).
- 2) N. Ito, O. Kajimoto, K. Hara, J. Phys. Chem., A106, 6024 (2002).
- 3) K. Hara, N. Kometani, O. Kajimoto, J. Phys. Chem., 100, 1489 (1996); K. Hara, D. S. Bulgarevich, O. Kajimoto, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 101, 1443 (1997).
- 4) K. Hara, H. Kiyotanni, O. Kajimoto, J. Chem. Phys., 103, 5548 (1995); K. Hara, H. Kiyotanni, D. S. Bulgarevich, Chem. Phys. Lett., 242, 455 (1995); K. Hara, N. Ito, O. Kajimoto, J. Phys. Chem., A101, 2240 (1997); K. Hara, N. Ito, O. Kajimoto, J. Chem. Phys., 110, 1662 (1999); K. Sakata, N. Kometani, K. Hara, Chem. Phys. Lett., 344, 185 (2001)
- 5) N. Kometani, O. Kajimoto, K. Hara, J. Phys. Chem., A101, 4916 (1997).
- 6) K. Hara, H. Kuwabara, K. Hara, J. Phys. Chem., A105, 7174 (2001).
- 7) N. Ito, O. Kajimoto, K. Hara, Chem. Phys. Lett., 318, 118 (2000).