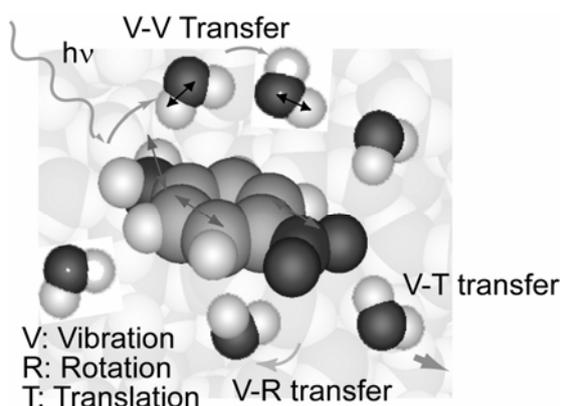


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-4. 超臨界流体
小項目	3-4-7. 超臨界流体中でのエネルギー移動（非線形分光）

概要（200字以内）

これまで超臨界流体に特有に見られる局所密度増加と振動緩和速度の関わりについて研究が進められてきた。現在では、種々の非線形分光や赤外分光の手法により、分子内振動エネルギー再分配と振動余剰エネルギー緩和の競合的現象、溶質—溶媒間のエネルギー移動パスの詳細、さらには高温高压の超臨界水中でのエネルギー緩和の測定へと研究が展開され、その詳細を明らかにすることが将来の課題と考えられる。



超臨界水中での振動緩和過程のイメージ図

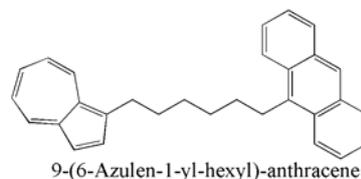
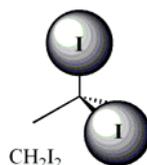
現状と最前線

現状（研究最前線・課題）

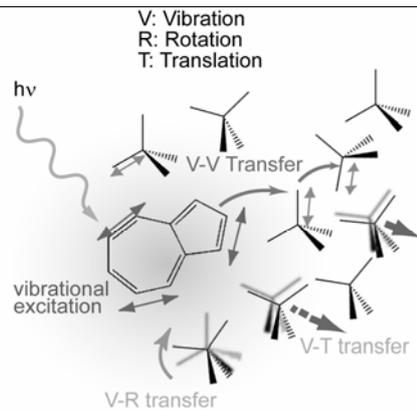
超臨界流体中での振動緩和の研究は、これまで二酸化炭素やエタンのような室温付近に臨界温度を持つ流体を中心に進められ、種々の溶質分子（ I_2 , azulene, $W(CO)_6$, etc）において振動緩和速度の溶媒変化が議論されてきた。その結果、多くの系において振動緩和速度は溶媒密度に対して逆S字型のカーブを描くことが観測されている。この変化はスペクトルシフトの密度依存性の議論と同様、溶質分子周りの局所密度増加によっておおむね説明される。

現在、問題となっているのは、超臨界流体で実現される種々の温度、圧力条件下での、エネルギー緩和機構の実態であり、おおまかに以下の三つの方向がトピックスとなっている。

1. 分子内振動エネルギー再分配と分子間エネルギー移動との競合 これまで一般に分子内エネルギー再分配過程は分子間のエネルギー移動に比較して非常に速く起こると考えられ、両者は分離して考察されてきたが、近年、この仮定が必ずしもあてはまらない系(CH_2I_2 やアズレン連結アントラセンなど)が超臨界流体中でも報告されはじめています。



2. 振動余剰エネルギーの緩和機構のモード依存性
振動緩和においては、エネルギーを受け取る側が並進、回転、振動のどのモードでエネルギーを受け取るかによって、その効率が大きく異なる。近年レーザー過渡回折格子法を利用した音響分光によって、アズレン分子からの振動緩和における振動-並進エネルギー移動の効率が決定された。また時間分解赤外分光による振動・振動エネルギー移動の測定も行われはじめている。



アズレンの振動緩和のモード依存性のイメージ

3. 超臨界水での振動緩和 超臨界流体の中でも特異な溶媒効果を示す超臨界水での振動緩和の研究が始められている。高温・高圧下での超臨界水での時間分解振動分光の実験はきわめて困難であるが、すでに水の OH 振動の緩和過程を時間分解の赤外分光法をもちいて非常に広範な密度領域にわたって測定した結果が報告されており、溶媒の水素結合性との相関が議論されている。

将来予測

先に挙げた三つのトピックスは現在精力的に研究が進められている段階にあり、今後さらに大きな展開があると予測する。振動エネルギー再分配と分子間振動緩和との競合過程は、クラスターでの振動緩和において重要な役割を果たしており、クラスターの分野と超臨界流体中の現象を統合的に理解する枠組みを育てていく方向で研究はすすめられるべきである。一方、高温高圧流体である超臨界水は、その取り扱いの難しさからこれまで十分な分光研究がなされてきたとはいえない状況にある。しかし、高温、高圧流体での分光実験をおこなうための実験技術はここ数年で大きく進歩しており、今後この技術をもちいた様々な分光研究が超臨界水で実現されるものと期待される。超臨界水そのもののエネルギーダイナミクスはもちろんのこと、超臨界水中での分子の振動緩和過程が次の大きなターゲットになり、モード依存性の詳細等の研究が展開されるであろう。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ①分子内振動エネルギー再分配過程と分子間振動緩和過程の競合の詳細の解明
 - ②水素結合性の超臨界流体でのエネルギー緩和速度と水素結合性との一般的な関連の解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ①モード選別したエネルギー緩和過程の一般的な観測手法の実現
 - ②クラスター分光との大域的な融合

キーワード

超臨界流体、振動余剰エネルギー緩和、振動エネルギー再分配、超臨界水、モード依存性