

メソ多孔体中のベンゼンおよびベンゼン水溶液の分光研究

岡 田 正

Spectroscopy on Benzene and Benzene Aqueous Solution Adsorbed in Mesoporous Materials

Tadashi OKADA

Temperature dependence on fluorescence spectra, lifetime as well as Raman spectra of benzene and benzene aqueous solution in silica-based hybrid organic-inorganic mesoporous materials with composition of SiO_2 (FSM: pore radius 2.9nm and SBA: 7.8nm and micropore), $(\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiO}_{1.5})_n$ (Et-HMM: 3.0nm, ordered structure), and $(\text{SiO}_{1.5}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiO}_{1.5})_n$ (Ph-HMM: 3.0nm, ordered structure) was examined. Due to the ordered structure of the phenylene ring in Ph-HMM wall, Ph-HMM emission shows excimer fluorescence at room temperature which changes to the monomer-like fluorescence with decrease the temperature. Importance of the molecular interactions related to the dynamical behavior at the pore wall where a color centre in the silicate network plays as an energy trap or mediator is noticed.

Results for the Raman and fluorescence studies on xenon-benzene hydrate which is considered as one of a typical reference compound for understanding of molecular interactions between benzene and water molecules are summarized. Raman spectra of benzene molecule in a hydrate cage shift to the higher energy side in the C-H stretching, ring deformation, and breathing modes. The fluorescence lifetime of benzene in the hydrate cage is considerably long compared to that in aqueous solution indicated the decrease of molecular interactions.

1. はじめに

多孔体中の分子間相互作用に関する研究は最近極めて盛んであるが、蛍光スペクトルの測定や時間分解分光法による研究は未だこれからである。多孔体系の機能とそのメカニズムの研究においては細孔壁面での反応過程の解明が重要である。そのためには、光を用いた研究手法が今後ますます重要になってくると考えられる。ここでは、メソ多孔体中のベンゼンおよびベンゼン水溶液に関する蛍光スペクトル、蛍光減衰曲線の測定およびその温度効果の結果について述べる。反応のメカニズムを明ら

かにするモデルを示すまでには至っていないので、定性的な報告にとどまっている。

クラスレートハイドレートや過冷却状態、氷中での水分子とベンゼンなど油分子との相互作用、特に、結晶構造の知られているハイドレートは、多孔体中の水和構造やダイナミクスの研究を進めるときの典型的なモデルとして重要であると思う。昨年の報告では、ハイドレートのラマン分光に関する概略を述べたが、蛍光に関する結果も得られたのでまとめて報告する。

2. メソ多孔体

表1. メソ多孔体の試料名・細孔径・表面積・水の凝固温度・組成

試料名	細孔径/nm	表面積/m ² g ⁻¹	水の凝固点/°C	組成
FSM	2.9	1030	-40±1	SiO_2
Et-HMM	3.0	780	-43±1	$(\text{SiO}_{1.5}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SiO}_{1.5})_n$
Ph-HMM	3.0	800	-43±1	$(\text{SiO}_{1.5}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiO}_{1.5})_n$
SBA-15-5	7.8	1037	ca. -17	SiO_2
Ph-HMM-Amor.	3.0	1323	— — —	$(\text{SiO}_{1.5}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SiO}_{1.5})_n$

今回用いたメソ多孔体¹⁻³⁾の特性と試料名をまとめて表 1 に示す. 全ての試料は白色粉末状である. FSM と SBA-15-5 は組成が同じで細孔径が異なる. SBA-15-5 の壁の厚みは 3.78nm で中に孔径 1nm 程度マイクロ孔がある. ミクロ孔の細孔容量は 0.16cc/g, メソ孔の細孔容量は 1cc/g であり, ミクロ孔内の水は凍らないと考えられる. Et-HMM と Ph-HMM の壁面は規則構造であり, Ph-HMM-Amorphous は細孔径が同じで壁面構造が不規則である. 最近手に入った Ph-HMM-Amorphous の測定は未だ行っていない.

表 1 には水の凝固温度を示したが, 1 次相転移で見られる鋭い発熱ピークは観測されずブロードであった. 細孔内の場所に依存して次第に固まっていることを示唆している. この意味で, ここに示した温度は目安である.

3. メソ多孔体 Ph-HMM の発光

Ph-HMM は壁面を構成しているフェニレンシリカからの発光が期待される. また, 壁の規則構造が励起状態のダイナミクスに与える影響に興味がある. 理想的な細孔構造モデルによる細孔壁の構造を図 1 に示す.

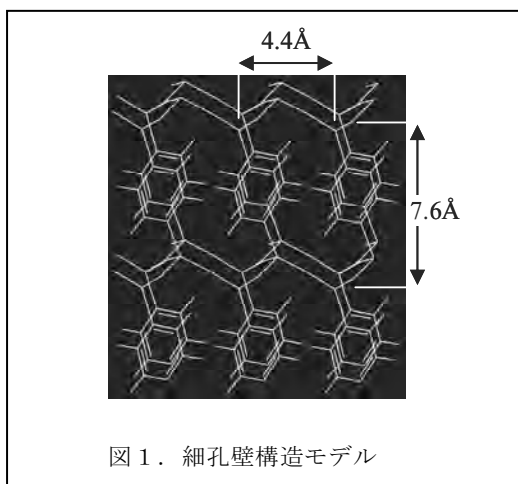


図 1. 細孔壁構造モデル

図中に記した分子間距離は粉末の X 線散乱から得られた値である. 図 1 のフェニル基をエチル基に置き換えたものが Et-HMM の壁面構造に対応する. Ph-HMM の壁面構造が図 1 のとおりであるとすると, フェニル基の発光はベンゼンのエキシマー発光に似ている可能性があり, また, 励起状態は図の横方向と縦方向で異なった速度で移動しようと予想される.

図 2 に空气中で乾燥剤と共に保存した Ph-HMM 粉末 (Ph-HMM_dry) の吸収スペクトルを示す. 水を吸着させてもスペクトルの変化はなかった. 250 nm から 290 nm に亘るブロードな吸収スペクトルが Ph-HMM 粉末の吸収スペクトルであり, 270 nm に吸収極大 (実際は 269nm と 276nm に吸収極大がある) を示す物質は Ph-HMM のモノマーである BTEB[$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OEt})_3$] である. BTEB の吸収スペクトルと比べると Ph-HMM はより長波長側

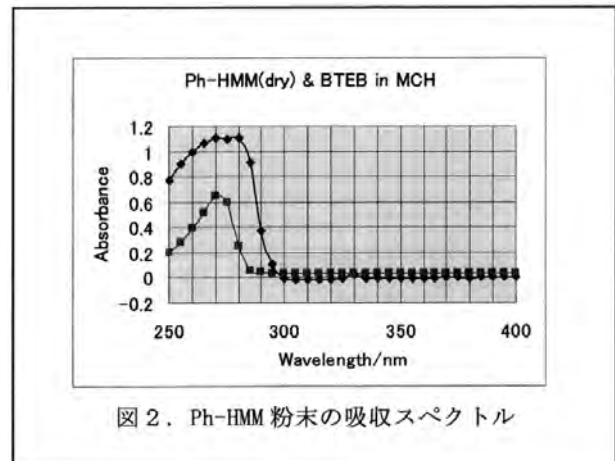


図 2. Ph-HMM 粉末の吸収スペクトル

まで伸びておりフェニル基間の相互作用を示している. 蛍光量子収量は Ph-HMM_dry が 0.02 であった. Ph-HMM を水に浸し超音波洗浄器に 30 分ほどかけたのちろ過し室温の飽和水蒸気下で保存した Ph-HMM_{H₂O} の場合は蛍光量子収量が少し増加して 0.03 ないし 0.04 であった.

図 3 に空气中の Ph-HMM_dry 粉末の蛍光スペクトルの温度依存性を示す. Ph-HMM_{H₂O} の場合も同様である. 蛍光強度は極大波長で近似的に規格化して示してある. 温度の低下に伴ってエキシマーと考えられる蛍光スペクトルが減少し短波長側の蛍光が増す. 100 K 以下の温度

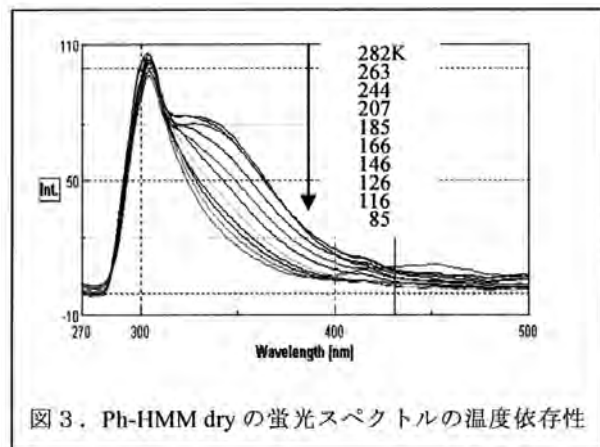


図 3. Ph-HMM dry の蛍光スペクトルの温度依存性

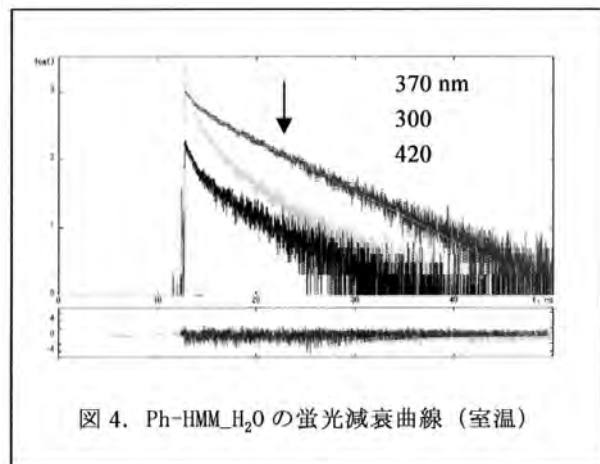


図 4. Ph-HMM_{H₂O} の蛍光減衰曲線 (室温)

ではりん光が観測された。蛍光スペクトルの温度依存性は見たところ単純で、温度が高いと図1の細孔壁構造の向かい合った2つのフェニル基がエキシマーを形成しているように見える。すなわち、分子運動の自由度が高いと励起状態の寿命中にエキシマーを形成するか、或いは、励起状態が移動してダイマーサイトに到達したらエキシマー状態になるなどのダイナミクスが考えられる。

Ph-HMM_H₂Oの室温で測定した蛍光減衰曲線の観測波長依存性を図4に示す。観測波長は上から370nm, 300nm, 420nmである。いずれも非指数関数形の減衰を示し、長波長側の発光にも蛍光の立ち上がりは観測されなかった。偏光解消については数10ps以下の速い時間領域は未だ判っていない。Ph-HMM_dryの蛍光減衰曲線の

挙動もほぼ同様であり、温度依存性はあまり大きくない。例えば、350nmの減衰曲線の長い寿命成分の値は室温で4.8ns, 151Kで5.5ns, 81Kで5.7ns程度であった。Ph-HMMの吸収端近傍や低いエネルギー状態にある欠陥は石英の研究で知られているものとして、吸収極大波長325nm (Si-O-Si) および260nm (構造は不明) である。特に260nmに吸収極大を持つ欠陥は強い発光性の欠陥として知られている。考えられるダイナミクスとしては、モノマー励起状態のマイグレーションと欠陥やダイマーサイトへのエネルギー移動、欠陥サイトからの発光やエネルギー移動である。幾つかのモデルで解析を試みているが、観測波長依存性と温度効果の両方を説明するには至っていない。壁の規則構造とダイナミクスとの関係を明

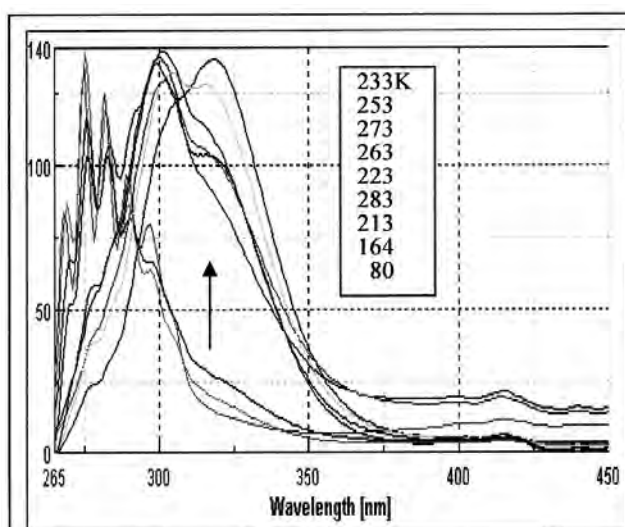


図5. SBA_Bzの蛍光スペクトルの温度依存性

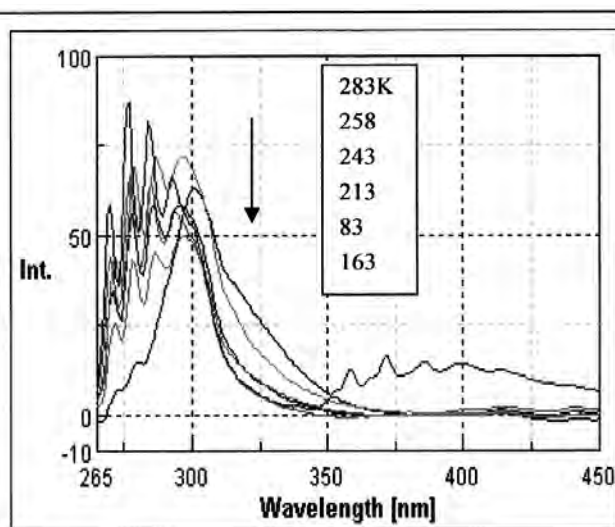


図6. SBA_BzH₂Oの蛍光のスペクトルの温度依存性

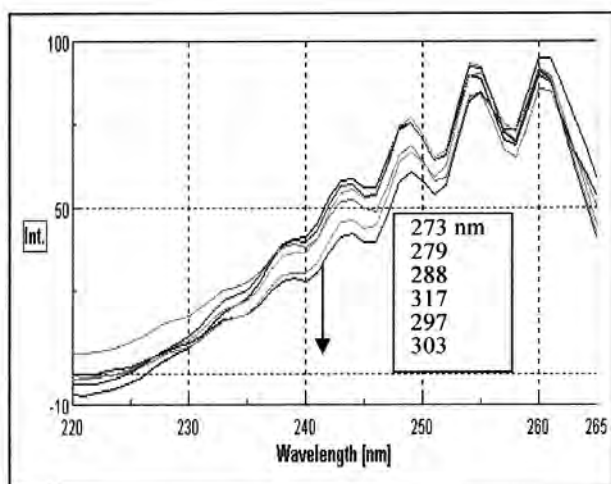


図7. SBA_BzH₂Oの蛍光励起スペクトル

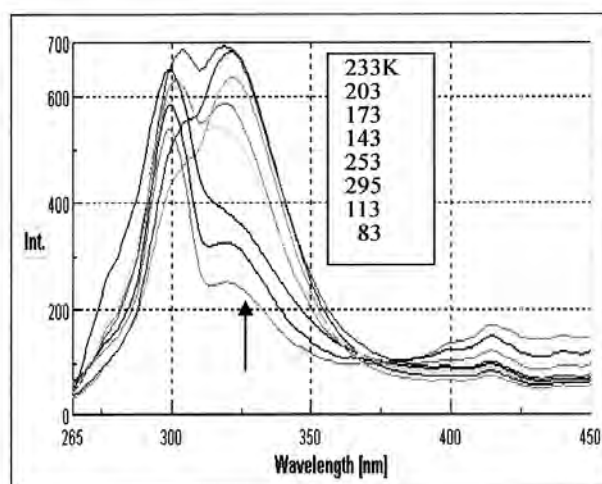


図8. FSM_Bzの蛍光スペクトル

らかにするため、Ph-HMM-Amorphous の蛍光量子収量、吸収・蛍光スペクトル形状とその温度依存性などを比較することでそれぞれのモデルが決まると考えている。

4. メソ多孔体中のベンゼン およびベンゼン水溶液

図 5 に SBA-15-5 中に Benzene-d6 液体を入れた系 (SBA_Bz) の蛍光スペクトルの温度依存性を示す。室温から約 233K までは 300nm 以下のモノマー蛍光強度が減少し、320nm 付近の幅広いエキシマー蛍光が増加する。これは液体ベンゼン中でモノマー励起状態と 2 分子が会合したエキシマー状態との間に動的平衡があり、温度の低下に伴いより安定なエキシマー状態の方に平衡がずれることを示している。即ち、 $B^* + B \rightarrow B_2^*$ の方が $B^* + B \leftarrow B_2^*$ より優勢になる。223K 辺りから凍結が始まり、エキシマー蛍光は減少して固体状態の蛍光が観測される。80K ではほぼ固体の蛍光のみとなる。固体状態は分子間相互作用が弱く蛍光スペクトルはモノマー蛍光に近い。

図 6 に SBA-15-5 中にベンゼン水溶液を入れた系 (SBA_BzH₂O) の蛍光のスペクトルをしめす。283K の蛍光スペクトルは SBA 中の Benzene-d6 の蛍光スペクトルと非常によく似ている。水溶液中のベンゼンモノマー蛍光は低温で観測される固体状態の蛍光スペクトルとほぼ同じ形状をしており、ベンゼンエキシマー蛍光スペクトルは 320nm 辺りに極大値を持つブロードなガウス形の蛍光帯である。従って、300nm に極大値を示す蛍光スペクトルはベンゼンに由来する蛍光ではない。この蛍光帯は 260nm に吸収極大を持つ細孔壁を構成するシリケート中の発光中心と考えられる。この発光帯の由来は蛍光励起スペクトルを測定すると判る。図 7 に 258K で測定した SBA_BzH₂O の蛍光励起スペクトルを示す。図に示した波長はモニターした蛍光スペクトルの波長である。いずれの波長でモニターしても励起スペクトルの形は変わらず、ベンゼンの吸収スペクトルに対応している。すなわち、ベンゼン励起状態から発光中心へエネルギーが移動していることを示している。同様の結果は FSM 中に Benzene-d6 液体を入れた系 (FSM_Bz) の蛍光スペクトル (図 8) でも観測された。FSM_Bz の場合は細孔中のベンゼンは 83K でも凍らずベンゼンエキシマーの形成が見られる。これらの系の蛍光励起スペクトルを色々な温度と波長で測定しても、300nm の発光は発光中心の直接励起ではなく、ベンゼンの励起状態からのエネルギー移動によることを示した。上記の測定結果は、細孔壁近傍または細孔壁に吸着しているベンゼンの寄与が重要であることを示していると考えられる。ベンゼン水溶液中のベンゼン濃度は 10⁻²M のオーダーであり、ベンゼン液体の 11M と大きく異なる。また、ベンゼン水溶液の細孔内への吸着量の見積りから⁴⁾、細孔内のベンゼン水溶液への大幅な濃縮が起こっていることを示す結果は得られ

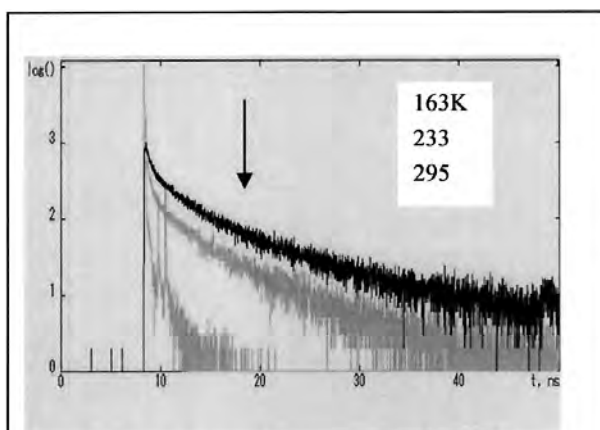


図 9. SBA_Bz の 285nm 蛍光の減衰曲線

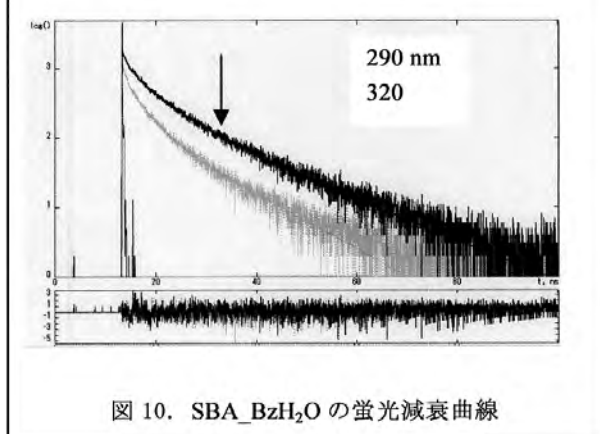


図 10. SBA_BzH₂O の蛍光減衰曲線

ていない。

これらの系の蛍光減衰曲線の例を 2 つ示す。図 9 は SBA_Bz 系のベンゼンモノマー蛍光 285nm の温度依存性である。図 10 は SBA_BzH₂O 系の観測波長依存性である。いずれも非指数関数の減衰曲線を示した。

相互作用している系の蛍光減衰曲線は一般に非指数関数となるが反応のメカニズムによってその形は当然異なる。多孔体系で考えられる過程は次のようなものがある。(1) 固定された励起状態からの長距離エネルギー移動、(2) 拡散過程を伴った反応や励起移動、(3) 励起状態のマイグレーション、(4) 配向や周囲の環境の違いによるエネルギー状態の分布に局所的な極小値がある場合などである。これらの過程に対してさまざまなモデルに基づいた検討が行われており、分布がランダムな場合や規則性がある場合には解析解が得られている場合が多い。しかし、実際の系ではこれらの過程が独立にある場合は稀で、互いに絡み合っている場合が多い。今回測定された蛍光減衰曲線をできるだけ簡単なモデルで解釈したいが未だ結論を得ていない。

5. キャピラリー中のベンゼン水溶液との比較

一昨年の豊田研究報告で、キャピラリー中のベンゼン飽和水溶液の蛍光に関する温度依存性について報告した

5). 概要を述べると、内径 0.2 - 0.3 mm のキャピラリー中のベンゼン水溶液は、250K 付近まで過冷却状態を保ち通常の水溶液状態と同じ挙動を示す。過冷却状態を経て固化する場合、不均一な構造ではなくベンゼンはダイマー状態になり光励起されるとエキシマー蛍光を発する。250K 以下の固体中では 310 nm 付近に極大を持ちブロードなベンゼンのエキシマー蛍光と考えられる発光のみが観測され、一方、液体および過冷却液体中ではベンゼンモノマー蛍光のみが観測された。

蛍光励起スペクトルはモニターする蛍光波長に関係なく同じスペクトルを与えた。エキシマー蛍光に対応した励起スペクトルは約 3 nm 長波長側にシフトし、ベンゼンの吸収スペクトルが変化したことを示した。

蛍光減衰曲線は観測波長に依らず単一指数関数で減衰し同じ蛍光寿命を与えた。これらの測定結果は、中原ら^{6, 7)} がパルス NMR によりキャピラリー中でベンゼンの配向相関時間、 τ_{2R} の温度依存性を測定した結果と温度領域や再現性の点で対応している。NMR による測定結果の報告では、過冷却水中と固体中とで配向相関時間を比べると固体中の方が約 3 分の 1 と回転拡散が速くなり、速い配向相関時間を与える固体はハイドレート状態と考えられると述べている。常圧のキャピラリー中でも過冷却状態を経て固めるとベンゼンハイドレートができると推定した。もし、クラスレートハイドレートを形成しているのであれば、ベンゼンはダイマーとしてケージ内に入っていると推測され、後に述べるように、現在知られているベンゼンハイドレートとは異なったものとなる。

この点については反論のコメントが出されている⁸⁾。キャピラリー中のベンゼン水溶液が過冷却状態を経て固まるとき水とベンゼン間で相分離がおこり、ガラス壁または水中に不凍ベンゼン液滴が生成する可能性を指摘した。一つの根拠として液体ベンゼンの配向相関時間を過冷却温度領域まで外挿すると活性化エネルギーがほぼ同じで配向相関時間も近い値が得られることを挙げている。

メソ多孔体中の Benzene-d₆ 液体の測定は、当初上記のコメントに関連して計画したが、すでに述べたように、メソ多孔体中のベンゼン水溶液、ベンゼン液体は壁との相互作用が強く、キャピラリー中とは異なった環境であることが判った。内径 0.2 - 0.3 mm のキャピラリー中のベンゼン水溶液は壁面よりバルクのほうが優勢であるから、ダイマー形成は氷中が主であると考え。液滴の場合はモノマーとエキシマーとの間の平衡が存在するはずであるため、新しいタイプのハイドレート形成を否定する確かな根拠はないが、貧溶媒中で観測されるダイマー形成と同じ機構と解釈される。すなわち、シクロヘキサンの低温マトリックス中やメチルシクロヘキサン・イソペンタンなどの柔らかいガラスを形成する系のガラス転移温度付近でアントラセンやペリレンなどの芳香族分子がダイマーを形成したり⁹⁻¹¹⁾、エキサイプレックス系や

弱い電化移動錯体が 1 対 1 の分子錯体を形成すること^{12, 13)} は以前から知られていた。

6. キセノン-ベンゼン ハイドレート

Xe をヘルプガスとしたベンゼンハイドレートの結晶構造解析はまだなされていないが、いくつかの測定結果からその構造は st-II (5 角形の 12 面体[S-cage :5¹²]₁₆ 個と 5 角形 12 面と 6 角形 4 面の 16 面体[L-cage :5¹²6⁴]₈ 個とでユニットセル [16(5¹²)8(5¹²6⁴)] を形成し、格子定数 1.73 nm の cubic、水分子数 136 個) と考えられている。ハイドレートは S-cage に Xe が 1 つ入り L-cage にベンゼンが入る。st-II の場合、Xe、ベンゼン、および水の分子数の比は、2:1:17 となる。ちなみに、室温におけるベンゼン飽和水溶液は約 2.3×10^{-2} M でベンゼンと水分子数の比は約 1:2400 である。

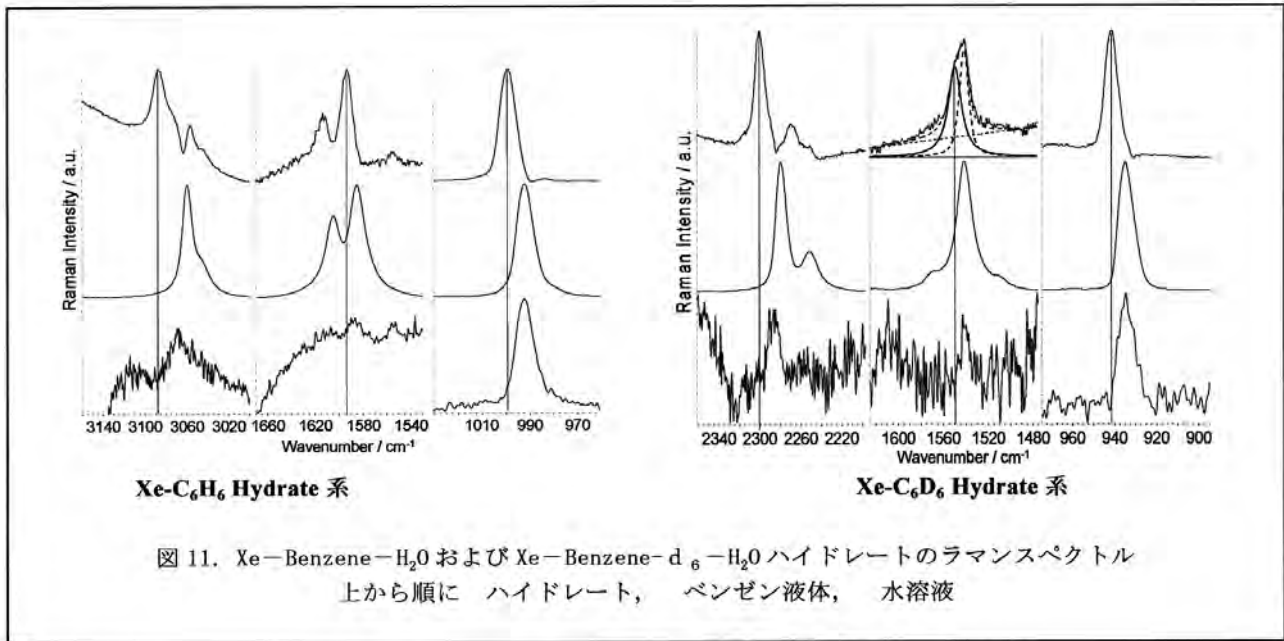
Xe-Benzene-H₂O および Xe-Benzene-d₆-H₂O 系のハイドレートのラマンスペクトルと蛍光測定がほぼ終了したので結果をまとめて示す。

図 11 はラマンスペクトルである。上からハイドレートケージ内のベンゼン、ベンゼン液体および水溶液中のベンゼンのスペクトルを示している。ハイドレートの粉末結晶中にベンゼン液滴が混ざっているため、その寄与を差し引いた結果が示してある。ベンゼン液滴の生成は、圧力ゲージを含めて気相部分の一部が恒温槽の外にあり夜間と昼間との温度差で圧力が 1-2% 変動することによりハイドレート結晶が分解し Xe は抜けやすいためベンゼンが局所的に蓄積されたためと考えている。

ハイドレートは 5°C 付近の温度に保ったものを用い、ラマン測定は 0-3°C の温度範囲で測定した。測定装置は日本分光 NRS-3300、532.05 nm を光源とする光ファイバー (焦点距離 5mm, 焦点のスポットサイズ 90 μm) を用いた。分光器(1800 本)の分解能は 3000 cm⁻¹ 付近で 2.8 cm⁻¹、1000 cm⁻¹ 付近で 4 cm⁻¹ である。ラマンシフトのピーク位置としては 1 cm⁻¹ 程度の信頼性がある。ラマンピーク位置をまとめて表 2 に示す。

ハイドレートケージ内に取り込まれた分子の振動数が高波数側にシフトすることは多くの天然ガスハイドレートで観測され、NMR など他の実験結果や理論計算などに基づいて構造に関する考察がなされている。しかし、ベンゼンハイドレートに関する研究は極めて少ない。窒素やメタンなどのヘルプガスを用いるとベンゼンハイドレートを形成することが NMR を用いて示されたのみである^{14, 15)}。現在、ベンゼンハイドレートの理論計算をお願いしており、その結果を待って蛍光に関するデータと共に考察する。

ベンゼンハイドレートの蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを図 12 に示す。蛍光スペクトルと蛍光寿命は 2.0-4.5°C の温度範囲で測定した。蛍光スペクトルはベンゼンモノマーからの蛍光が観測され、ケージ内に 1 分子が入っていることを示している。

表 2 測定されたハイドレート系のラマンピーク位置 (cm⁻¹)

	C-H,D 伸縮	環伸縮	骨格振動	骨格平面
Benzene in Hydrate Cage	3087	1593, 1613	999	608
Neat Benzene	3060	1585, 1605	992	607
Benzene in H ₂ O	3068	1587, -----	992	-----
Benzene-d ₆ in Hydrate Cage	2269, 2300	1550	942	609
Neat Benzene-d ₆	2251, 2279	1541	934	608
Benzene-d ₆ in H ₂ O	-----, 2288	1541	934	-----

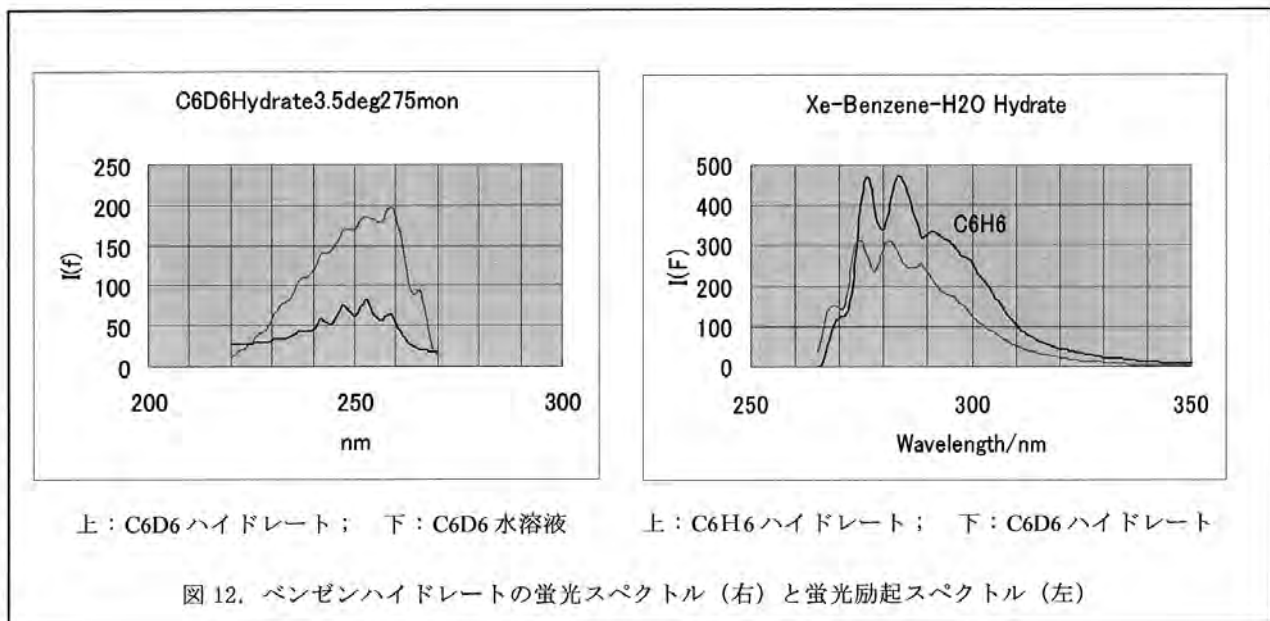


表 3. ベンゼンハイドレートおよびベンゼン水溶液の蛍光寿命

	Xe-Benzene Hydrate	Aqueous Solution
C ₆ H ₆	7.0 ± 0.3 ns	3.8 ± 0.1 ns
C ₆ D ₆	5.5 ± 0.4	4.3 ± 0.2

蛍光励起スペクトルは水溶液中のそれとよく似ている。蛍光寿命は水溶液中の寿命より長い。ハイドレートケージ内と水溶液中のベンゼンの蛍光寿命を表 3 に示す。この結果はベンゼンπ電子系と水分子との水素結合性相互作用が減少したことを示していると考えられる。

実際、水中のベンゼンモノマーの蛍光寿命は、水素結合性相互作用のため、ヘキサンなどの無極性溶媒中と比べて遙かに短い寿命を与える。

7. メソ多孔対中の水のラマン分光

以上の議論は主としてベンゼンを調べることによってメソ多孔対中の水溶液の構造とダイナミクスについて考察したが、水のラマン分光からも情報が得られるかどうか試した。未だ始めたばかりで温度効果などの測定は進んでいないが、可能性がありそうなので、現状を簡単に報告する。

図 13 に種々の試料中の室温 (22-23°C) の O-H 伸縮振動のラマンスペクトルを示す。一見して、僅かに形が異なっていることが判るが、2 つのピークの比を較べてみた。リファレンスとして、メソ多孔体_dryあるいはメソ多孔体_dryとベンゼンの C-H 伸縮振動を差し引くことを試みたが、ベースラインの変動などで満足に行く結果になっていない系もある。多孔体中の水の場合は、多孔体の種類の違いによるピークの比は誤差以内であったが、ベンゼン水溶液とは違いが有るように見える。例えば、3400 cm⁻¹ 付近と 3200 cm⁻¹ 付近のピーク比は、ベンゼン水溶液, FSM-H₂O, FSM-BzH₂O で、それぞれ 1.17, 1.28, 1.37 であった。このような測定結果の解釈は理論科学研究者と共同して進める必要がある。

ここで述べた 2 つのピークは水素原子の交換を含む分子間の相互作用によるものであり、5%程度の重水を加えることで孤立した O-D 伸縮振動を調べることができる。信号強度が弱く未だ解析できていないが、詳しい測定を進める予定である。ベンゼンハイドレートのケージ構造は知られているため、ケージを構成している O-H, O-D 振動スペクトルは 1 つの基準となるため、既に測定した O-H 振動と共に、Xe-Benzene-5%D₂O+95%H₂O ハイドレートの O-D 伸縮振動のラマンスペクトルを測定する準備を進めている。

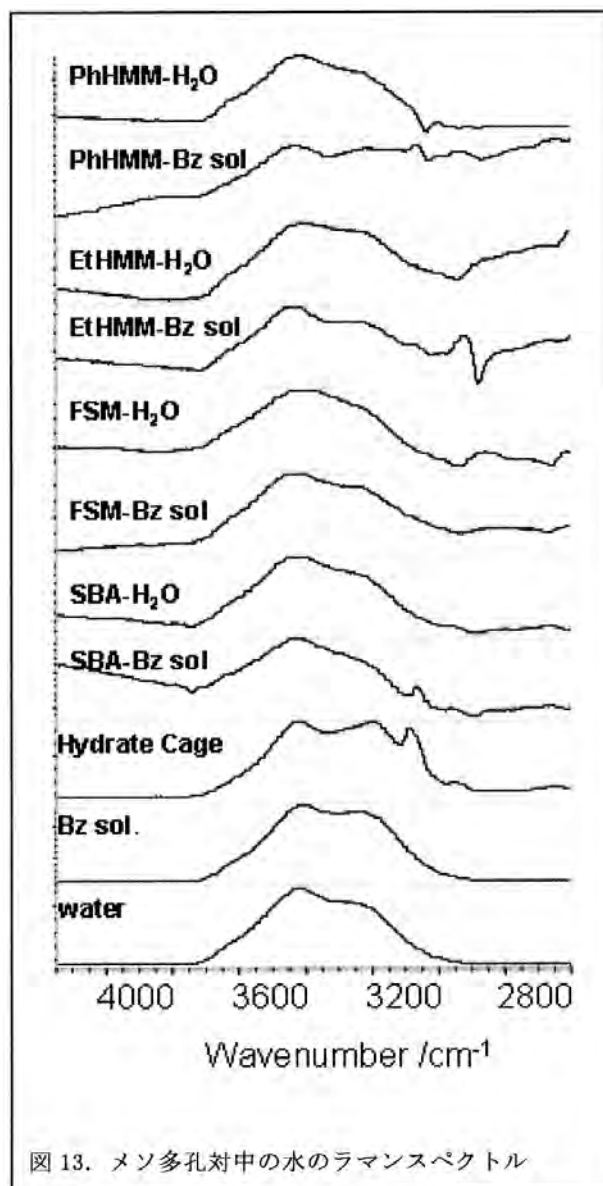


図 13. メソ多孔対中の水のラマンスペクトル

8. 実験装置

今年度中に改良或いは新しく設置した装置などと共にここで述べた測定系の概略を記す。

- 1) 温度可変装置: 昨年製作した温度可変蛍光セルホルダー¹⁶⁾はドライアイス温度までの測定しかできなかったが、77K まで冷やせる液体窒素クライオスタット (Oxford Inst. 社 Optistat DN テイル部延長型) を新たに購入した。温度制御の安定性は ±0.1K である。主として蛍光スペクトル、蛍光寿命測定に使用している。また、ラマン分光測定では豊田中研の大型サンプル用顕微鏡冷却・加熱装置 (ジャパンハイテック社 LTS-E350 型) が使えるようになり顕微ラマン測定が -100°C まで可能になった。
- 2) 時間相関光子計数システム: 繰り返し周波数 80MHz の Ti: Sapphire レーザー発信器 (800nm) のパルス出力を 4MHz 以下に分周するパルスピッカーが導入されたため、

400nm(SHG)および267nm(THG)を光源とする4MHz励起用計測システムも整備した。これら2つの波長を励起光とする場合は、従来の1kHz OPA出力を光源とする測定に比べて測定時間が短縮できる。蛍光寿命解析ソフト(Becker & Hickl, SPC Image)を購入して、減衰曲線測定中に寿命解析が出来るようにした。さらに、粉末、溶液などさまざまな測定対象およびクライオスタットや石英デュワー中にセットした試料に対応するため、各種セルホルダーの製作と試料周りの光学系を改良して再現性の良い便利なものにした。また、遮光用の暗箱も改良して新しく作った。セルホルダーは蛍光計にも使える。

3) ラマン測定:ベンゼンハイドレートの測定は光ファイバーを用いて測定した。ファイバーおよび試料を固定して位置の微調ができるシステムを50cm光学ベンチを使用して作成した。これによって安定性と再現性が良くなった。メソ多孔体系の測定は顕微分光法で測定できるようになった。

4) メソ多孔体粉末試料の吸収スペクトルと蛍光量子収量:励起光側に分光器が取り付けられた積分球型光量計(浜松, C9920-02)を用いて測定した。吸収スペクトルは容器のみと容器に試料粉末を入れた場合の光量から計算したが、Ph-HMMのように蛍光を出す試料は蛍光収量だけ吸収量が少なく測定される。

5) ハイドレート作成系:恒温冷水循環機(タイテック)系の他に、 -20°C までの投げ込み冷却機(Yamato Neocool BD-11)と温度コントローラー(Taitec TU-100N)、ステンレス断熱水槽を用いて安定度 $\pm 0.2\text{K}$ の低温恒温槽を作った。ハイドレート作成容器は5mm ϕ 石英管の他に、テフロン製コネクタ(オムニフィット)を使った10mm ϕ 石英管容器も用意した。

9. おわりに

以上述べた研究は、多くの方々の協力を得て行われた。実験を進めるにあたって、装置の使用、改良、測定、試料の提供などでは(株)豊田中央研究所の多くの方々に支えていただいた。特に、メソ多孔体の提供や取り扱いではフロンティア研究部門稲垣研究グループの稲垣伸二リーダー(現、先端研究センター)をはじめグループの方々に助けていただいた。時間相関光子計数装置の測定では分析解析部の広瀬美治部長および山中健一氏(現、材料物性)に大変お世話になった。再生増幅器、OPAな

どレーザーシステムの運転と調整・整備は全て山中氏によるものである。ラマン分光測定は分析解析部有機分析の加藤雄一、須藤栄一両氏に協力していただいた。ラマンスペクトルの解析は全て加藤氏によるものである。ハイドレートや多孔体中の水に関する理論的な問題はフロンティア研究部門の倉本圭リーダーに助けて頂いている。また、試作開発部の松島悟室長をはじめ多くの方々にさまざまな実験部品の設計、製作、改良を加えていただいた。さらに、(財)豊田理化学研究所のテクニカルスタッフ、事務局の方々に支えていただいた。ここで述べた研究の一部は、科学研究費補助金「基盤研究B」(課題番号:17350010)によって進められた。ここに記して心より感謝する。

引用文献

1. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1993** 680
2. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc., **121**, 9611-9614 (1999)
3. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, Nature, **416**, 304-307 (2002)
4. 岡田 正, 豊田研究報告, **59**, 9-18, 2006.
5. 岡田 正, 豊田研究報告, **58**, 15-26, 2005.
6. M. Nakahara, C. Wakai, N. Matsubayasi, J. Phys. Chem., **99**, 1377, 1995.
7. M. Nakahara, C. Wakai, Y. Yoshimoto, N. Matsubayasi, J. Phys. Chem., **100**, 1345, 1996.
8. J. A. Ripmeester, L. Ding, J. Phys. Chem., **100**, 439, 1996.
9. J. Ferguson, J. Chem. Phys. **43**, 1965, 306, **44**, 1966, 2677.
10. E. A. Chandross, J. Ferguson, E. G. McRae, J. Chem. Phys. **45**, 1966, 3546.
11. E. A. Chandross, J. Ferguson, J. Chem. Phys. **45**, 1966, 3554.
12. N. Mataga, T. Okada, H. Oohari, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1966, 2563.
13. T. Okada, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 1976, 2190
14. J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, J. Phys. Chem. **94**, 1990, 8773.
15. A. Danesh, B. Tohidi, R. W. Burgass, A. C. Todd, Trans IChemE, **71A**, 1993, 457
16. 岡田 正, 前田 明, 分光研究, **56**, [2], 2007.