

低温測定用 ATR-FUV 分光器を用いた、 液体アセトンの $n-3s$ Rydberg 遷移の温度依存測定

(関学大理工¹, 食総研², 倉敷紡績³)

○森澤勇介¹, 高場京子¹, 池羽田晶文², 東昇³, 尾崎幸洋¹

[Introduction]

遠紫外(FUV)領域には分子の Rydberg 状態や結合価状態への遷移が存在し、これまで気相の分子の電子状態を対象にした研究が盛んに行われてきた。しかし、この領域の遷移は吸収強度が大きく、凝縮相における透過吸収スペクトルは測定が困難であった。近年我々のグループは、この強い吸収を減衰全反射 (ATR) 法で観測する分光器を開発し、これらの強い遷移を容易に観測することができるようになった。¹⁾ ATR 法では透過法の光路長に相当するもぐりこみ深さが波長オーダーの大きさになる。FUV 領域ではおよそ 100 nm 程度になるために、吸収強度が強い ($\log(\epsilon) = 4\sim 5$ 程度) 遷移を観測することができる。これを用いて水²⁾、メタノール³⁾、ケトン⁴⁾、アルカン⁵⁾といった様々な分子の液相における FUV スペクトルを観測し報告した。

ケトンにおいてはカルボニル基に結合するアルキル鎖を変化させることで生じる電子遷移の変化を、観測した液相のスペクトルと気相のスペクトルおよび量子化学計算によって再現したスペクトルと比較した。その結果、液相で観測されるピークトップと気相のスペクトルのピークには相関がみられた。これをもとに直鎖ケトンにおいて観測したスペクトルは $n-3s$ Rydberg 遷移 (6.6-6.7eV (183-188 nm))、 $n-3d$ Rydberg 遷移帯 (7.5 eV (148 nm) 付近)、枝分かれケトンではこの二つに加えて $n-3p$ Rydberg 遷移帯(8.4 eV (165 nm) 付近)と帰属される吸収が存在することが分かった。

水においても n から $3s$ Rydberg 軌道への遷移 (第一電子遷移) が観測された。²⁾ 水の第一吸収遷移の温度依存測定では、10°Cから 70°Cに至る温度上昇に伴ってスペクトルが 0.14 eV におよぶ低エネルギーシフトが観測された。⁴⁾ クラスタモデルを用いた電子励起計算において、水素結合形成において水素原子アクセプターの電子遷移エネルギーが大きく高エネルギーにシフトすることが報告されており⁶⁾、FUV スペクトルで観測された温度上昇に伴う変化は水素結合が切れてアクセプターとなっている分子が減少して、スペクトルが低エネルギー側にシフトしたと解釈できる。

今回我々は、アセトン純液体の温度依存測定 (-70°C~室温) を行った。アセトン $n-3s$ Rydberg 遷移においても水の第一電子遷移と同様に高温側で低エネルギーとなるシフトが観測された。このシフトについて、量子化学計算を用いて議論する。

[Experimental]

ATR-FUV 分光器は、窒素パージ式で、光源は重水素ランプである。内部反射部材にはサファイヤを用い、測定範囲は 8.5~6.2 eV (145~200 nm) である。分光器のスリット幅は 1 mm で、

これはスペクトルの幅約2 nmに相当する。温度依存測定は測定温度においてサンプル室を窒素置換して得られた反射光強度 (I_{bg}) をバックグラウンドとし、その後サンプルを導入して温度を安定させたのち測定した反射光強度 (I) から吸収強度 (A) を $A = -\log(I/I_{bg})$ から算出した。サンプルの冷却は図1に示すプローブを用いて、コールドパイプの温度を冷媒として用いた液体窒素循環量を調整することにより行った。温度調節されたコールドパイプの直下にある内部反射素子 (IRE) に接触した液体のFUV スペクトルを測定した。

[Results and Discussion]

図2に示す通りアセトン n-3s Rydberg 遷移のスペクトルは室温から-70°Cの間で0.13 eVのシフトを示した。ATR スペクトルでは温度変化による液体の屈折率変化によってピークがシフトすることが考えられる。その場合屈折率が大きくなる低温側で低エネルギー側にシフトすることから、観測された変化とは逆である。よって、分子間相互作用による電子状態の変化がこの温度依存スペクトルに現れていると考えられる。観測されたこの変化を説明するために、量子化学計算を行った。アセトンの n-3s 遷移は誘電率の影響でPCM計算において液体中で気相に比べて高エネルギーにシフトすることが計算された。さらに、メチル基とカルボニル基の間の水素結合による FUV スペクトルの変化を考察するために2量体クラスターモデルを計算した。講演では実験結果と量子化学計算結果を比較して液体における FUV スペクトルの温度変化を考察する。

参考文献

- ¹⁾ N. Higashi et al. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103107 (2007). ²⁾ A. Ikehata et al. *J. Chem. Phys.* **129**, 234510 (2009).
³⁾ Y. Morisawa et al. *Chem. Phys. Lett.* **476**, 205 (2009). ⁴⁾ Y. Morisawa et al. *J. Phys. Chem. A* **115**, 562, (2011)
⁵⁾ S. Tachibana et al. *Applied Spectrosc.* **65**, 221 (2011) ⁶⁾ P.C. do Couto et al. *J. Chem. Phys.* **132**, 244307 (2010)

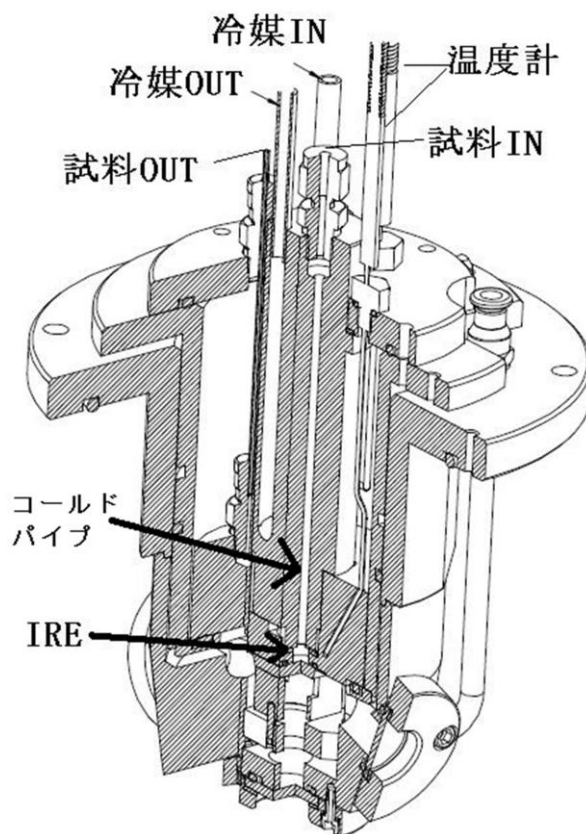


図1 冷却測定用 ATR-FUV プローブ

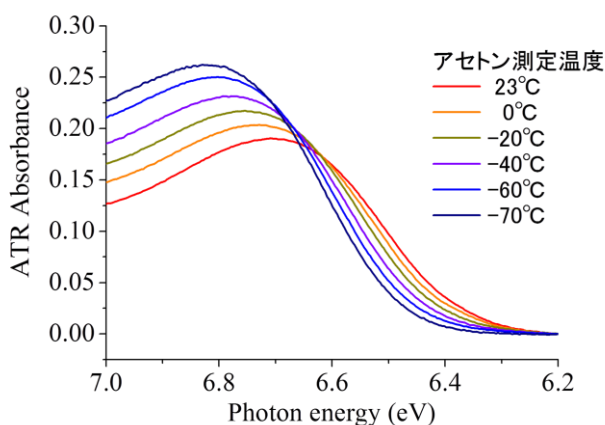


図2 アセトン n-3s Rydberg 遷移の温度依存 ATR-FUV スペクトル

3D12

2色2パルス励起による光異性化反応の制御と新規反応経路の開拓

(神戸大研究環*・分子フォト**) ○冬木正紀*・古田康一**・和田昭英**

【序】我々は凝縮系における新しい光化学反応の制御法の開発を行っている[1, 2]。今回は2色2パルス相関法を用いて、シアニン色素 IR125 の光異性化反応の反応制御と新規反応経路の開拓に成功したので、その内容を報告する。

光異性化反応は最もシンプルな化学反応のひとつであり、これまで多くの研究がなされてきた。近年、そのモデル化合物であるシアニン色素 1122Cにおいて、照射するフェムト秒パルスの時間幅を狭めるほど量子収率が增加することが報告された[3]。この結果は、従来の光異性化反応経路 $S_0(\text{trans}) \rightarrow S_1 \rightarrow S_0(\text{cis})$ に加えて、多光子励起により高エネルギーの電子励起準位 $S_n (n \geq 2)$ を経由する反応経路が存在すること、そして、照射光密度を調整することで反応の量子効率を制御できることを示唆している。本研究では、cis体による過渡吸収の2パルス相関を観測することにより、シアニン色素の光異性化反応経路の解明を試みた。サンプルとしては、800nm近傍に吸収ピークを持ちTi:sapphireレーザーによる光励起に適したIR125を選んだ。

【実験】再生増幅器(Coherent Japan Inc.)からの790nm, 70fsのパルスを3本に分けて、1本を水セルに導入し、白色光パルスを発生させる。白色パルスはプローブパルスとして使用し、残り2本の近赤外パルスの内の1本ともう1本の倍波を近赤外/紫外の「励起パルスペア」とした。光異性体の過渡吸収を2本の励起パルスのサンプル到達遅延時間の差の関数として計測する。その差への依存性が光異性化反応のダイナミクスを反映する。本実験では差は5 ps以下であるのに対して、励起パルスペアに対するプローブ光のサンプル到達遅延時間はcis-trans異性化反応の特徴的時間より長い5 nsである[1]。市販のIR125 (Exciton) をエタノールに溶かして $6.0 \times 10^{-4} \text{M}$ とし、熱効果を抑えるために厚さ約0.3mmのジェット状にしてパルスを照射した。なお、S/Nを向上させるため、紫外パルスのみを500 Hzでチョップして変調成分を計測した。

【結果と考察】図1に通常のポンプ・プローブ実験により得たIR125の透過光強度変化スペクトルを示す。780nm付近の増大と870nm付近の減少が各々ブリーチングすなわちtrans体の減少とcis体による過渡吸収を表している。近赤外パルスと紫外パルスを照射した場合には、ブリーチングと過渡吸収の強度比が異なる。このことはtrans体の減少あるいはcis体の生成において多光子過程が主な電子励起プロセスであることを示唆している。図2にはtrans体の減少量とcis体の生成量を各々780 nm および 870 nm における吸光度の変化量として表している。前者は近赤外パルス強度の1.3乗に、後者は1.9乗に比例する。このことはtrans体の減少の主たる反応経路には近赤外パルスの一光子吸収が、cis体の主たる生成経路には近赤外パルスの二光子吸収が含まれることを強く示唆している。この結果は、cis体の生成量が紫外パルス強度の1.1乗に比例することと整合的である[2]。そして、

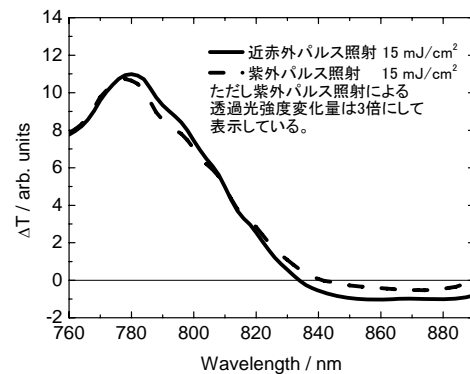


図1. 透過光強度変化スペクトル。

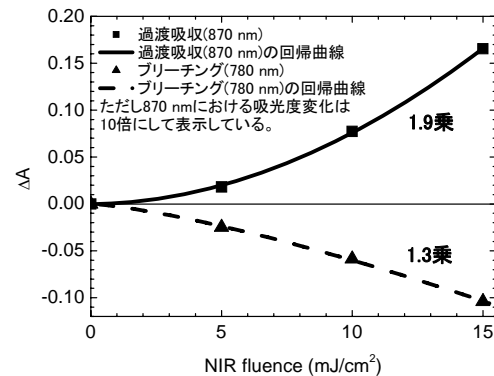


図2. 吸光度変化の近赤外パルス強度依存性。

電子励起の上準位を選択することにより反応効率を制御できることを示唆している。文末の図 5(a)には主たる反応経路をまとめてある。図 3 と 4 には、励起パルスペアを照射した際に、紫外・近赤外パルス両方が関与する反応経路により生成された cis 体の生成量（吸光度の変化量）の 2 パルス相関トレースを示している。図 3 では紫外パルス強度を、図 4 では近赤外パルスの強度を変化させている。

図 3 においては正の遅延時間差の領域においてのみ紫外パルス強度依存性がベースラインの上昇という形で現れる。この結果は、近赤外パルス照射により分子が 5ps 以上の寿命を持つ電子励起状態に到達した後に紫外パルスにより更に高エネルギーの電子励起状態に到達し最終的に cis 体に変化することを示唆している。近赤外二光子吸収で到達する準位 (S_n) での分子の寿命は 5 ps より有意に短いこと [4] と、ベースラインの上昇量が紫外パルス強度に比例することから、図 5(b) に示す S_1 を中間状態とする新たな反応経路が開かれたと言える。

図 4 では図 3 とは逆に、正負両方の遅延時間差の領域において近赤外パルス強度の増加とともにベースラインが上昇し、次第に鈍化している。上昇は負の時間差領域において顕著である。この結果は、紫外パルス照射により分子が 5ps 以上の寿命を持つ電子励起状態に到達した後に近赤外パルスにより更に高エネルギーの電子励起状態に到達し最終的に cis 体に変化することを示唆している。紫外 1 光子吸収で到達する準位 (S_n) での分子の寿命は 5 ps より有意に短いこと [4] から、図 5(c) に示す S_n からのエネルギー緩和を含んだ新しい反応経路の存在を示唆している。

本研究では、2 色の励起パルスを用いてこれまで 1 光子過程に埋もれていた多光子過程を含む新規反応経路を発見した。当日はそれら反応経路間の分岐比の制御や、より高強度のパルスを用いた際に顕著になる反応経路についても説明する。

[1] M. Fuyuki et al., Chem. Phys. Lett. 499 (2010) 121. [2] M. Fuyuki et al., Chem. Phys. Lett. 511 (2011) 45. [3] B. Dietzek et al., Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 258301. [4] S. H. Ashworth et al., J. Chem. Phys. 104 (1996) 5761.

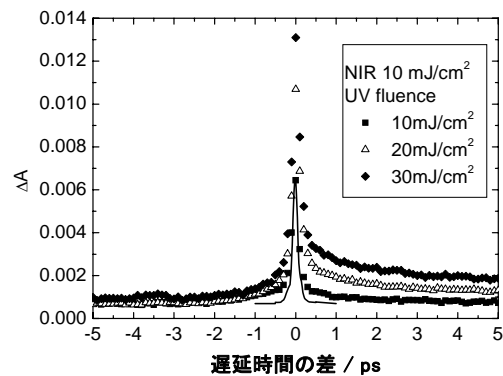


図 3. Cis 体による吸光度変化量の 2 パルス相関トレースの紫外パルス強度への依存性。正の遅延時間差は近赤外パルスが紫外パルスより先にサンプルに到達していることを示す。励起パルスペアの BBO からの和周波強度を実線で示す。

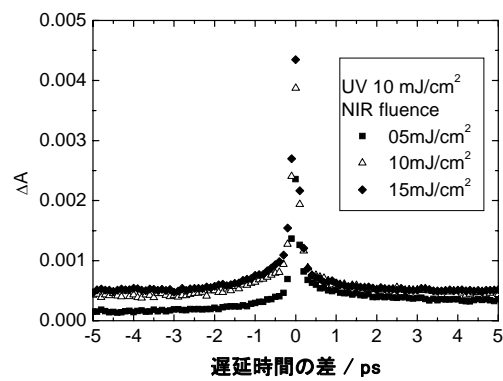


図 4. Cis 体による吸光度変化量の 2 パルス相関トレースの近赤外パルス強度への依存性。

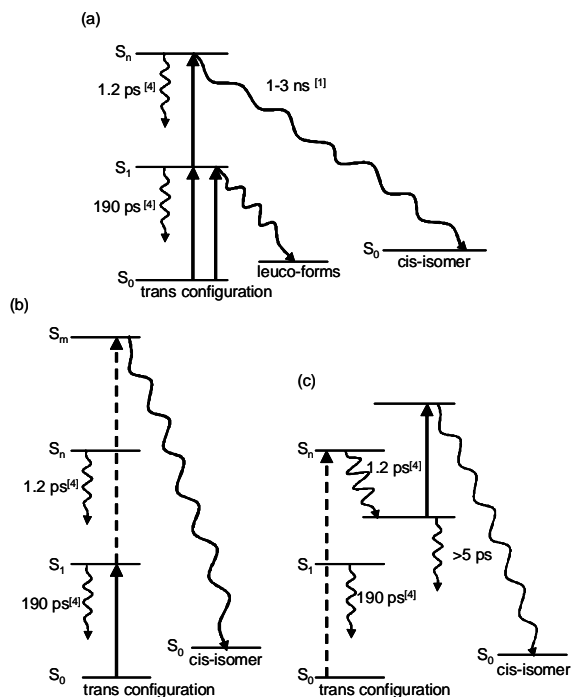


図 5. 光異性化反応の新規反応経路。(a) 今回明らかにした 2 つの主たる反応経路。(b) 近赤外パルス照射の後に紫外パルスを照射して開く反応経路。(c) パルス照射の順を逆に開く反応経路。実線の矢印、破線の矢印は各々近赤外パルス、紫外パルスによる 1 光子電子励起過程を示す。

3D13

Parallel Relaxation Pathways of Malachite Green Revealed by Ultrafast Pump-Dump-Probe Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, ASI, RIKEN)

○Zhengrong Wei, Satoshi Takeuchi, Tahei Tahara

【Introduction】

Malachite green (MG) is one of triphenylmethane dyes that are well-known to undergo ultrafast relaxation upon photoexcitation. The relaxation dynamics of this prototypical molecule has been intensively studied by a variety of spectroscopic methods, and it was found that the relaxation dynamics can be characterized by three typical time constants of $\tau_1=150$ fs, $\tau_2=0.6$ ps and $\tau_3=3$ ps (solvent dependent).^[1,2] As shown by a simple relaxation scheme in Figure 1, it is generally believed that the relaxation is accompanied by cooperative rotational motions of the phenyl groups, which leads to a ground-state intermediate (S_x state). However, owing to spectral overlaps of these relevant states, the relaxation scheme of MG is still in dispute. To clarify its relaxation pathways, we studied the ultrafast relaxation dynamics using pump-dump-probe spectroscopy.

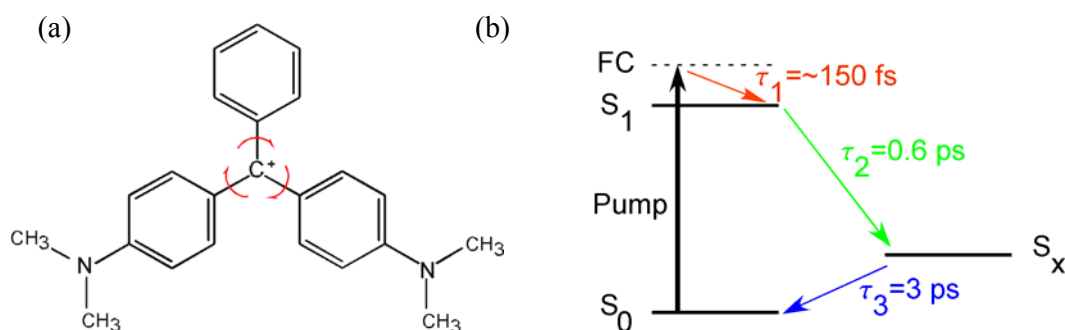


Figure 1 (a) Molecular structure of MG; (b) Energy level of MG and its well-known relaxation scheme.

【Results and discussion】

The MG molecule was photoexcited by a short laser pulse (15 fs, 610 nm) through the S_0 - S_1 transition, and an induced transient absorbance change was monitored by another short pulse with the same wavelength. As shown by blue curves in Figure 2, a strong negative signal due to the ground-state bleaching is observed at 1 ps. The bleaching signal decreased with the pump-probe delay time, reflecting that the excited state molecule returns to the ground state on the picosecond time scale. At 4 ps, a positive signal appeared around 650 nm, which is assignable to the absorption of the S_x state. To clarify the relaxation scheme of MG, we introduced a dump pulse at 760 nm, which spectrally

overlaps with the stimulated emission band of the S_1 state. When we applied the dump pulse 0.6 ps after photoexcitation, the bleaching signal was substantially reduced as shown by red curves in Figure 2, reflecting that the S_1 state population is driven back to the ground state by the dump pulse.

Interestingly, we found that the signal due to the S_x state remained unchanged, although the S_1 population is drastically changed by the dump pulse. This observation does not accord with the relaxation scheme in Figure 1 (b) and implies that the S_1 state does not serve as a precursor of the S_x state as it is, and the formation of the S_x state is much faster than expected. To further examine the formation time of the S_x state, we also performed the pump-dump-probe experiment with different pump-dump delay times. We found that the signal due to the S_x state decreased only when it is dumped at very early times. This result suggests that the S_x state is produced in the early stage of the S_1 state (the Franck-Condon region).

Based on these experimental results, a new relaxation scheme of MG is proposed to fully account for the experimental observations as shown in Figure 3. In the new scheme that we propose, there is a branch in the Franck-Condon region, which generates the S_1 state and S_x state with $\tau_1=150$ fs time constant, and then these two states evolve independently. The S_1 state

molecule and S_x state molecule return to the ground state with time constants of $\tau_2=0.6$ ps and $\tau_3=3$ ps, respectively. Comparing with the old relaxation scheme, the new scheme shows that the relaxation of MG occurs through parallel pathways rather than the sequential single pathway. We note that with ordinary time-resolved experiments, it is difficult to distinguish the new relaxation scheme from the previous one. The present study demonstrates that the pump-dump-probe spectroscopy has a high capability for study of complicated molecular dynamics.

【References】

- [1] A. Mokhtari, A. Chebira, J. Chesnoy, J. Opt. Soc. Am. B 7, 1551 (1990).
- [2] A. Mokhtari, L. Fini, J. Chesnoy, J. Chem. Phys. 87, 3429 (1987).

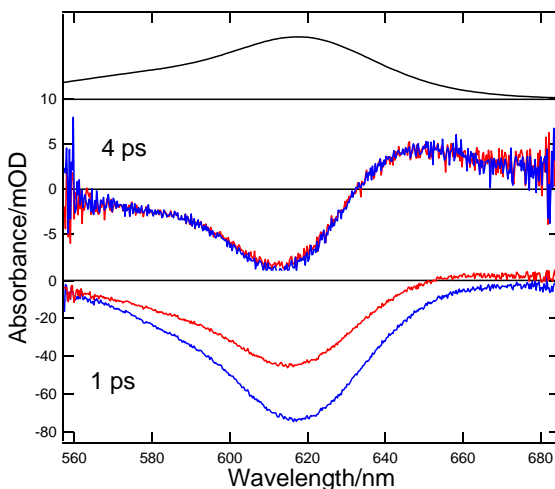


Figure 2 Transient absorption spectra of MG in water with (red curve) and without (blue curve) the dump pulse. (black curve: steady-state absorption spectrum of MG)

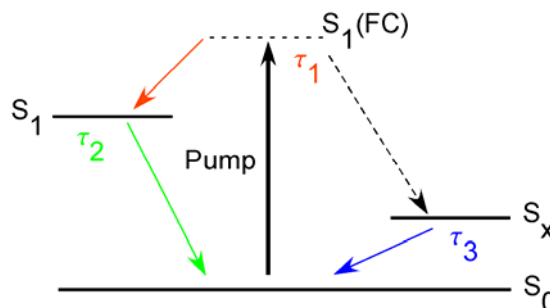


Figure 3 New relaxation scheme of MG.

ストークス・アンチストークスラマン分光による イオン液体局所熱平衡の動的観測

(¹東大院・理,²NCTU 分子科学研究所) ○岡島 元¹, 濱口 宏夫^{1,2}

【序】

イオン液体はイオンのみから構成され常温付近で液体となる塩の総称である。アニオンとカチオンからなるその液体構造は未だ完全に解明されてはいないが、有機液体とは異なり局所構造の存在が示唆されている¹。本研究ではイミダゾリウム系イオン液体のひとつである 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (bmim[PF₆])について、急速な加熱、冷却によるカチオンやアニオンまわりの温度変化を連続観測することにより、その液体構造の不均一性を明らかにすることを試みた。

ある振動モードの振動状態が温度 T でボルツマン分布していたとすると、そのモードのストークス/アンチストークスラマン散乱の強度比は次の式で書ける。

$$\frac{I_{\text{antiStokes}}}{I_{\text{Stokes}}} \frac{(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu})^{-3}}{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^{-3}} = \exp \left[-\frac{ch\tilde{\nu}}{k_B T} \right] \quad (1)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ はラマンシフト、 $\tilde{\nu}_0$ は絶対波数、 c は光速、 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数である。カチオンとアニオンの振動バンドそれぞれから独立に求められる温度は、各イオン種周囲の熱平衡温度といえる。もしカチオンとアニオンとが均一に混合しており、両者のあいだの熱の移動が十分早ければ、温度は等しい値を与えると考えられる。本研究ではbmim[PF₆]を急速に温度変化した際に、(1)式で得られるカチオン・アニオンの振動温度に違いが見られるかどうかを調べた。

【実験】

銅製の加熱容器にアンプルに封入したbmim[PF₆]を入れ、室温から45°C付近まで1分程度加熱し15分程度で30°Cまで空冷した。これを十数サイクル繰り返し、最終的に45°Cで安定化するように温度コントロールした。試料の温度はアンプル管壁面に取り付けられた熱電対でもってモニターした。

ラマンスペクトルはヨウ素フィルターを用いたマルチチャンネル分光計²で取得した。励起レーザーの発振波長をヨウ素蒸気の吸収波長(532.052 nm)と完全に一致させることにより、レイリー散乱光だけを効率的に除去し、ストークス・アンチストークスラマン散乱光を同時かつ高速に測定した。レーザーパワーは試料部で30 mWに設定した。分光器は焦点距離30 cm、刻線数600本/mmの小型分光器を用いた。前述した温度変化のあいだ、露光時間0.3 秒の測定を繰り返し行い、60,000本のスペクトルとして記録した。これらのスペクトルを、特異値分解を用いてノイズ成分を減らした後、解析に使用した。

【結果・考察】

得られたラマンスペクトルの一例を図1に示す。いくつかの振動バンドについてはアンチストークス領域でも明瞭に観測することができた。特に 326 cm^{-1} に見られるbmimカチオンのアルキル鎖C-C-C振動バンド(図中青色)、 740 cm^{-1} に見られる PF_6 アニオンのP-F伸縮振動バンド(緑色)に注目し、それぞれの強度比を求めた。

各バンドをフィットしてその面積強度を求め、強度比から温度を求めた。スペクトル1本から見積もられる温度はフィッティング誤差を多く含んでいるため、10本分を平均した。得られた温度は、開始時と終了時の温度が熱電対の示す温度と等しいと考え係数をかけ補正した。

見積もられた温度を図2に示す。開始時と終了時の値のばらつきから、温度の誤差は $2\text{ }^\circ\text{C}$ 以内であると考えられる。昇温に伴い熱電対の示す温度(黒線)とやや遅れて、カチオン(青線)、アニオン(緑線)の温度が立ち上がる。これは熱電対の位置(セル壁面)とスペクトルを取得している位置とが異なり、熱拡散に時間がかかるためである。

カチオンとアニオンの温度はほぼ同じ時間変化を示したが、加熱の直後、両者には有意な違いが見られた。急速な加熱によってカチオンがアニオンに比べて一時的に $3\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高い温度を持ち、それが冷却のあいだ10分以上持続した。この差異は昇温サイクルを繰り返すと小さくなり、5回目以降はほぼ消失した。これはカチオン、アニオンが熱平衡に達するまでに分単位の時間がかかり、両者の間の熱移動が非常に遅いことを意味している。この結果は両者が均一に混合している液体構造では決して説明がつかず、イオン液体の不均一な液体構造を強く示唆している。

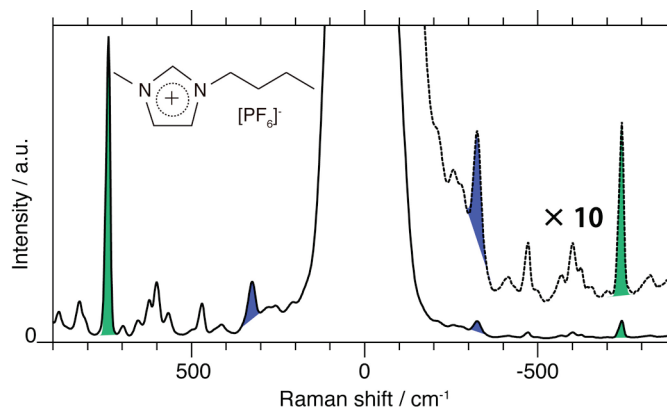


図1:bmim[PF₆]のストークス・アンチストークスラマンスペクトル(露光時間0.3秒で取得)

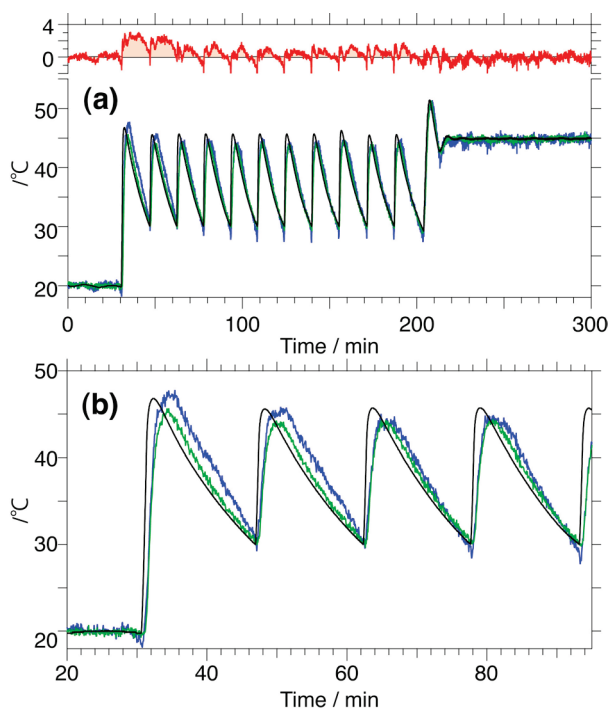


図2:ラマンスペクトルから見積もられた試料の温度変化(a)とその拡大図(b)

黒線:セル壁面の熱電対の示す温度
青線:カチオンのラマンバンド(326 cm^{-1})から見積もられる温度
緑線:アニオンのラマンバンド(740 cm^{-1})から見積もられる温度
赤線:カチオンとアニオンの温度差

各温度プロットの1点は、3秒のラマン測定結果から見積もった値を平均化したもの。

[1] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1174 (2007).

[2] H. Okajima, and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **63**, 958 (2009)