

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)

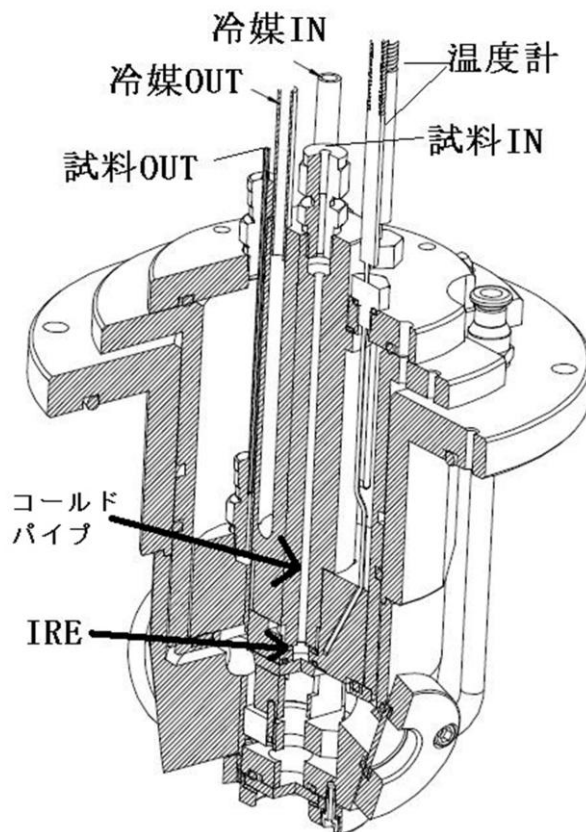


図1 冷却測定用 ATR-FUV プローブ

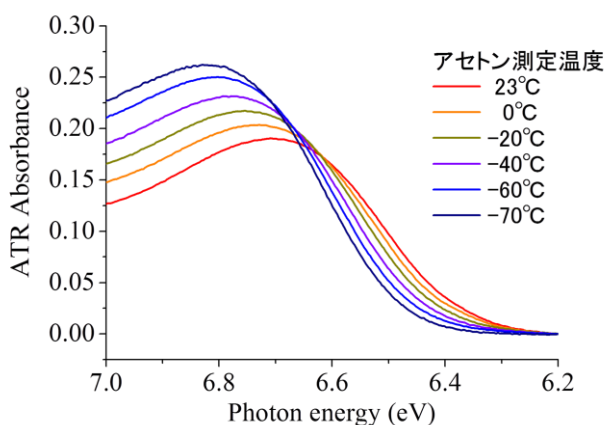


図2 アセトン n-3s Rydberg 遷移の温度依存 ATR-FUV スペクトル