

ATR-FUV 分光法を用いた酸素原子含有分子の

液体における Rydberg 状態の研究

(関学大理工¹, 食総研², 倉敷紡績³)○森澤勇介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いために凝縮相における透過吸収スペクトルは測定が困難であり、限られた分子でしか知られておらず、FUV 領域の遷移、特に Rydberg 状態への遷移が凝集相においてどのような影響を受けるかということとはほとんどわかっていない。

これまでに凝集相における電子状態の詳細な研究がなされている分子の一つは水である。反射スペクトルから、液相・固相における領域の吸収スペクトルが知られているが、水の第一電子励起状態 ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$) への遷移は気相、液相、固相における吸収極大波長が 168、149、144 nm と高エネルギーにシフトする。つまり気相と凝縮相では約 1 eV にも及ぶ遷移エネルギーの違いが生じるが、その詳細についてはまだ議論がなされている。

我々は、FUV 領域における吸収を観測するために減衰全反射 (ATR) 法を適用した分光器を開発した。¹⁾ ATR 法では透過方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。また、内部反射部材により光学系とサンプル系を仕切れるために、FUV 領域の光を扱うために必要である、脱酸素環境を破ることなくサンプルを入れ替えることができる。よって、ATR-FUV 分光器を用いることで、容易に液体の FUV 領域の吸収スペクトルの観測ができる。¹⁻⁵⁾

今回我々は、水 (H_2O)⁴⁾、メタノール (CH_3OH)⁵⁾、ジエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) という、酸素原子含有分子の 145~200 nm の FUV-ATR スペクトルを測定したので報告する。酸素原子上には非結合電子対が存在し、この電子が Rydberg 軌道へ遷移する吸収が FUV 領域に観測される。非共有電子対は水素結合において重要な役目を果たしており、凝縮相において気相から大きく変化すると考えられる。これらの分子 FUV スペクトルについて気相と液相を比較しその違いを議論する。

[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 145~200 nm である。スリット幅は 2 mm で、これはスペクトルの幅約 4 nm に相当する。サンプル室が空のときの反射光強度 (I_{bg}) をバックグラウンドとし、サンプル導入時の反射光強度 (I) から吸収強度 (A) を $A = -\log(I/I_{bg})$ から算出した。

[Results and Discussion]

図 1~3 に今回得られた液体の ATR-FUV スペクトルと、これまでに透過法で観測された気体の

FUV スペクトル⁶⁻⁸⁾の比較を示す。メタノールでは気相の 160 nm と液相の 155 nm 付近、ジエチルエーテルでは 190 nm 付近、アセトンでは気相の 195 nm と液相の 185 nm の吸収極大の強度で規格化している。メタノールでは気相で 180 nm に吸収帯が観測される。しかし、液相ではこの波長に吸収は観測されず、高エネルギーシフトし、155 nm の吸収と重なり合っていると考えられる。アセトンにおいては気相の 195nm に観測される吸収は液相において 185nm へシフトして観測される。これらの遷移は前述の水も含め、neat 液相において水素結合が形成されることにより、励起状態が変化した結果によるものと考えられる。一方、ジエチルエーテルにおいては、190, 170, 155 nm においてそれぞれ気相と液相が対応する吸収がほとんどシフトすることなく観測されている。これは、ジエチルエーテルは純液体における水素結合が弱いためシフトが起こらないか、小さいことによるものと考えられる。また、アセトンにおいて気相と液相両方に 155nm の吸収ピークが観測されることから、水素結合形成時においてもシフトを受けない吸収が存在することがわかった。

参考文献

- ¹⁾ N. Higashi et al. Rev. Sci. Instrum.. **78**, 103107 (2007).
- ²⁾ N. Higashi et al. Appl. Spectrosc. **62**, 1022 (2008).
- ³⁾ N. Higashi et al. Appl. Spectrosc. **58**, 910 (2004).
- ⁴⁾ A. Ikehata et al. J. Chem. Phys. **129**, 234510 (2009).
- ⁵⁾ Y. Morisawa et al. Chem. Phys. Lett. **476**, 205 (2009).
- ⁶⁾ B.-M. Cheng et al. J. Chem. Phys. **117**, 1633 (2002).
- ⁷⁾ M. B. Robin "Higher Excited states of Polyatomic Molecules," Academic Press, Vol. **I**, 266 (1974).
- ⁸⁾ M. Nobre et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 550 (2008).

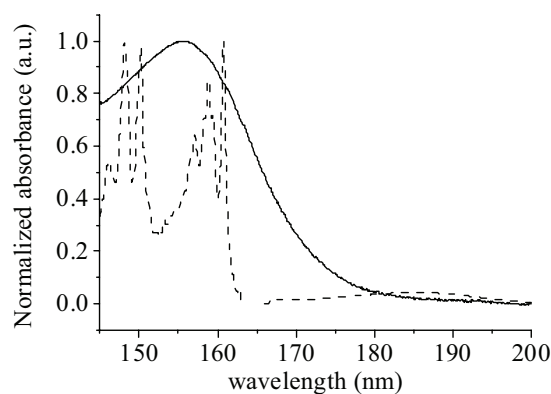


図1 メタノールの液体 (実線) および気体⁶⁾ (破線) の FUV スペクトル

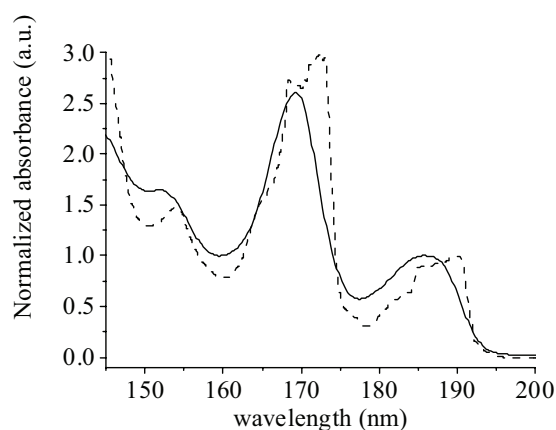


図2 ジエチルエーテルの液体 (実線) および気体⁷⁾ (破線) の FUV スペクトル

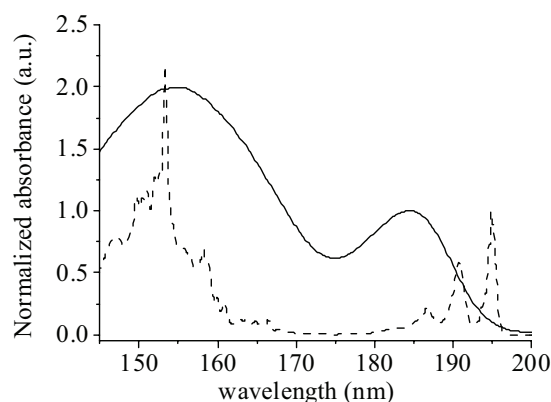


図3 アセトンの液体 (実線) および気体⁸⁾ (破線) の FUV スペクトル