

1D01

減衰全反射遠紫外分光法と量子化学計算を用いた
凝集相におけるアルカンの電子状態の研究
～Rydberg 状態を含む σ 電子化学の可能性～

(関学大・理工¹, 近大・理工², 分子研³, 食総研⁴, 倉敷紡績⁵)
森澤 勇介^{1,2}, 立花 慎¹, 泰永 愛佳¹, 江原 正博³, 池羽田 晶文⁴, 東 昇⁵, 尾崎 幸洋¹

A study of electronic state of alkanes in the condensed state
by using attenuated total reflection spectroscopy and
quantum chemical calculation

(Kwansei Gakuin Univ.¹, Kinki Univ.², Institute for Molecular Science³, National Food
Research Institute⁴, Kurabo Industries Ltd.⁵) Yusuke Morisawa^{1,2}, Shin Tachibana¹, Manaka
Yasunaga¹, Masahiro Ehara³, Akifumi Ikehata⁴, Noboru Higashi⁵, Yukihiro Ozaki¹

[序]遠紫外(FUV)領域には分子の Rydberg 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、これらの遷移の多くは許容電子遷移であり、モル吸光係数が大きく($\epsilon=10^4\sim 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)、またほとんどの溶媒が吸収をもつために、凝縮相に対しては透過法では測定が困難であった。従って、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はほとんどわかっていない。我々は、減衰全反射(ATR)法を用いた FUV 分光器を開発した。サンプル交換が容易で吸収飽和しない 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]。これまでに、アルコール[2]、アルカン[3]、ケトン[4]、等の有機液体を系統的に測定した。化学構造の違いに対する吸収ピーク波長および吸収強度の変化を検証し、気相スペクトルとの比較や、量子化学計算で求まる電子励起エネルギーとの比較などの帰属法を検討し、その帰属法を確立してきた。本研究では、液体アルカン($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}; n=5-14$)についての FUV スペクトルについて報告する。実験結果と量子化学計算の比較を行い、観測された遷移のより詳細な帰属を行い、この遷移が σ 電子のどのような軌道の電子がどのような軌道に励起されるかについて検討した。また、低温での固体となった時のスペクトルを観測し、その凝縮相における電子状態の変化について報告する。

[実験と計算]液体の直鎖アルカン($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}; n=5-14$)について ATR-FUV スペクトル測定を行った。また、低温測定用 ATR-FUV プロブを用いて、 $n=14$ の直鎖アルカンについて、23--60 °Cでの温度依存測定を行った。構造最適化は B3LYP/cc-pVTZ でおこなった。電子遷移エネルギーの計算については TD-CAM-B3LYP 法と SAC-CI 法を用いた。基底関数は diffuse 関数を含む aug-cc-pVTZ を炭素原子に、水素原子には cc-pVTZ を用いた。

[考察]アルカンの ATR-FUV スペクトルを観測した。観測された液相のスペクトルと気相のスペクトルを比較し、153nm 付近に気相で見られるのと同様の化学構造(炭素数や枝分かれ)に対する吸収波長の変化があることを発見した。気相においてこの吸収は 3p Rydberg 状態への遷移と帰属されることから、液相で観測される吸収も Rydberg 状態への遷移であることを示唆した。

テトラデカン(C₁₄H₃₀)を-60°Cまで冷却し、固体となったものの ATR-FUV スペクトルを測定した。図1に示すように、このスペクトルには液体で見られた 153 nm の遷移はなくなり、202、208、260nm に新たな吸収が現れるという大きな変化が見られた。この変化の起源を解明するために、ペンタン2分子を並べたクラスタの電子状態計算を行った。(図2)分子間距離を3Åまで近づけていくと、実験で見られたように、1分子モノマーでの遷移波長よりも長波長側に3つの吸収バンドが現れることが分かった。計算結果の詳細な解析より、アルカンのC-C骨格に局在するσ電子が分子間相互作用に影響を受けて、変化したことがスペクトル変化に反映されていることを見出した。また、その影響の大きさは占有軌道の形に大きく依存することを見出した。(図3)

[参考文献]

- [1] Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, *Appl. Spectrosc.* **66**, 1-25 (2012)
- [2] Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi and Yukihiro Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 205-208 (2009)
- [3] Shin Tachibana, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Harumi Sato, Noboru Higashi, And Yukihiro Ozaki, *Appl. Spectrosc.*, **65**, 221-226 (2011)
- [4] Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, and Yukihiro Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 562-568 (2011)

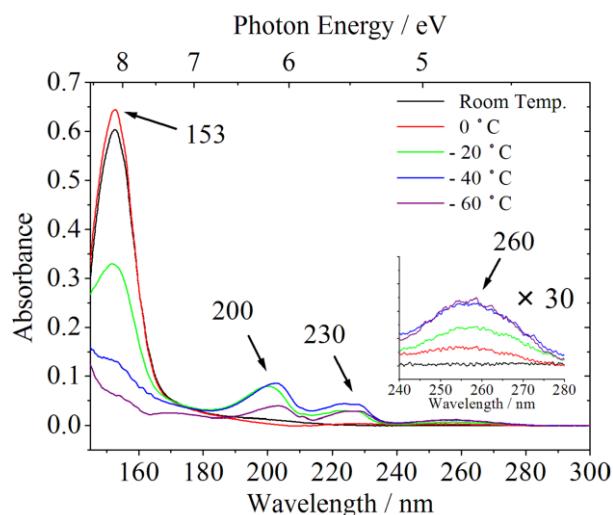


図1 *n*-テトラデカン (C₁₄H₃₀) における室温から融点 (5.1 度) 以下の ATR-FUV スペクトルの温度依存変化

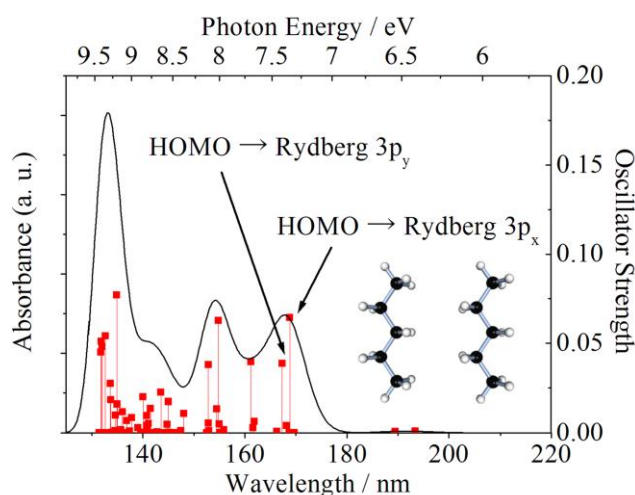


図2 分子間距離を3Åとした *n*-ペンタンダイマーの FUV スペクトルシミュレーション (TD-DAM-B3LYP)

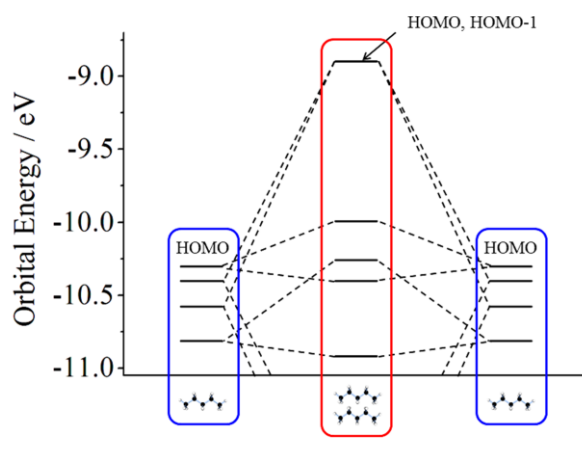


図3 *n*-ペンタンにおけるダイマー (3Å) とモノマーの計算で得られた HOMO 近傍の軌道エネルギー