

2P053

減衰全反射遠紫外分光法と量子化学計算による、 固体ベンゼンの $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の研究：結晶ベンゼンの電子状態

(関西学院大学¹, 近畿大学², 分子科学研究所³)

○植松 祐貴¹, 森澤 勇介², 江原 正博³, 尾崎 幸洋¹

Study of $S_0 \rightarrow S_3$ transition of solid benzene

by using attenuated total reflection far-ultraviolet spectroscopy
and quantum chemical calculations : electronic state of benzene crystals
(Kwansei Gakuin Univ.¹, Kinki Univ.², Institute for Molecular Science³)

○Yuuki Uematsu¹, Yuusuke Morisawa², Masahiro Ehara³, Yukihiro Ozaki¹

【序論】固体ベンゼンの電子状態に関しては、薄膜固体ベンゼンの遠紫外スペクトルを測定することで考察が行われてきた¹。しかし結晶構造の固体ベンゼンの遠紫外スペクトルは測定されておらず、結晶ベンゼンの電子状態は解明されていない。そこで減衰全反射法を用いた遠紫外分光器 (ATR-FUV)²を用いることにより、結晶ベンゼンの遠紫外スペクトル測定を試みた。そして観測された遠紫外スペクトルと量子化学計算の結果から、結晶構造と電子状態の関連について考察した。

【実験】ベンゼン純液体の入った試料セルを 20 °C 間隔で室温から -60 °C まで冷却し、結晶ベンゼンの遠紫外スペクトルを測定した。

また各温度における遠紫外スペクトルは、試料セルを 20 分かけて冷却し、試料セル温度が安定してから 15 分後に測定して得た。

【結果・考察】低温におけるベンゼン純液体の遠紫外スペクトル(図 1)は、試料セルの温度を 0 °C から -20 °C に変化させるとスペクトルの形状が大きく変化した。このことから、ベンゼン純液体は試料セル温度が 0 °C から -20 °C の間で固体に変化したと考えられる。

以前に報告された薄膜固体ベンゼンの遠紫外スペクトル¹と、ATR-FUV の結果を比較した。そして、ATR-FUV のスペクトルにおいて 6.5 eV 付近と 7.0 eV 付近に観測されたバンドをそれぞれ $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移によるものと帰属した。

ATR-FUV で得た固体スペクトルは、すべてのバンドが薄膜固体ベンゼンの遠紫外ス

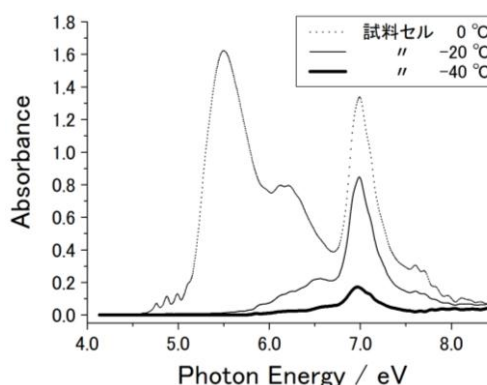


図 1. 低温におけるベンゼン純液体の遠紫外スペクトル

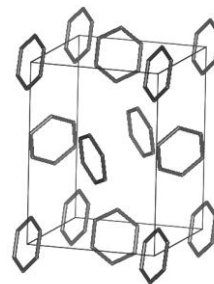


図 2. 結晶状態固体ベンゼンの単一格子計算モデル

ペクトル 1 より高エネルギー側に存在していた。バンドの高エネルギーシフトは固体ベンゼンの構造の違いによると考えられる。つまり薄膜のスペクトルは非結晶構造の固体ベンゼンによるものである一方、ATR-FUV のスペクトルは結晶構造の固体ベンゼンによるものであると考えられる。そこで結晶ベンゼンの構造に関する文献³を基に計算モデルを製作し(図2)、計算結果と実験結果を比較した。

また $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移のバンドは試料セルの冷却に伴い、強度が減少した(図3)。強度減少の理由について、冷却によって試料中のベンゼン分子間の距離が小さくなり、電子状態が変化したためであると考えた。液体状態におけるベンゼン分子は、会合して T 型スタッキングや $\pi-\pi$ スタッキングと呼ばれる配置をとる⁴。そこで 2 種類のベンゼン二量体の計算モデル(図4)について、分子間距離を減少させた場合に計算スペクトルがどのように変化するかを調べた。計算条件は、CAM-B3LYP / aug-cc-pVDZ (一部関数省略)で行った。計算結果(図5, 6)において、分子間距離の減少と共に 5.5 ~ 8.0 eV における電子遷移の振動子強度の合計値が減少した。T 型スタッキングでは 5.0 Å と比べて 4.0 Å のときは 7%、 $\pi-\pi$ スタッキングでは 3.4 Å と比べて 3.0 Å のときは 4% 減少した。二量体の計算結果は、実験で観測されたバンド強度の減少を再現しておらず、その原因についても考察した。

【参考文献】

- 1 : Makoto Shiho, *J. Phys. Soc. Japan.*, **43**, **2**, 2105-2106 (1977)
- 2 : Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N.Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1-25 (2012)
- 3 : E.G.Cox, *Reviews of Modern Physics*, **30**, **1**, 159-162 (1958)
- 4 : Georgia B. McGaughey et al. *J. Biol. Chem.* **273**, 15458-15463 (1998)

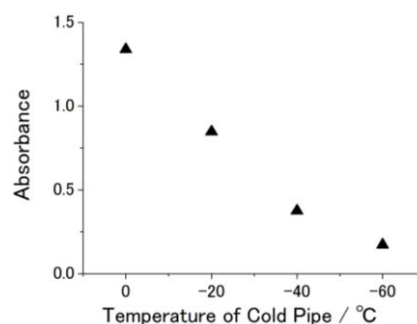


図3. 温度変化に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移のバンド強度の変化

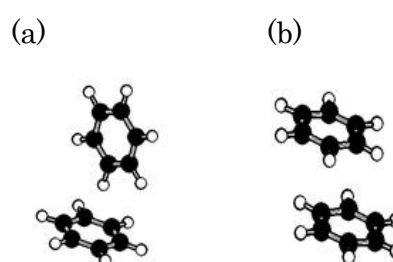


図4. ベンゼン二量体の計算モデル

- (a) T型スタッキング
- (b) $\pi-\pi$ スタッキング

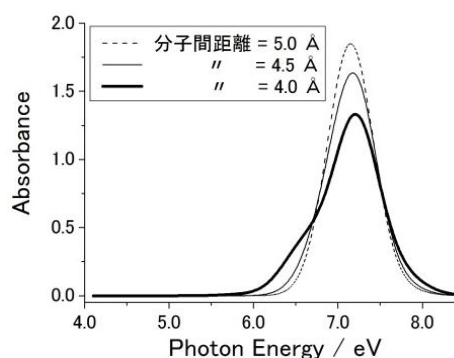


図5. 分子間距離を減少させた T 型スタッキングの計算スペクトル

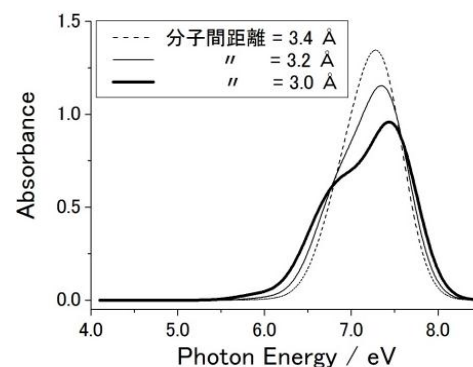


図6. 分子間距離を減少させた $\pi-\pi$ スタッキングの計算スペクトル