

減衰全反射遠紫外分光法による凝縮相中の
分子間相互作用による電子状態の変化
(近畿大・理工) ○森澤勇介

Study of electronic states for molecules in condensed phase by using
attenuated total reflectance spectroscopy in the far-UV region

(School of Science and Engineering, Kindai Univ.) ○Yusuke Morisawa

分子の電子状態を観測する方法として、価電子励起状態へ励起する紫外の吸収分光は最も簡便な方法である。許容電子遷移のモル吸光係数 ϵ は $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ 程度あり、高感度が必要となる低圧気相・希薄溶液に対する有効な分光手法の一つである。しかし、遠紫外 (FUV; ここでは 200nm より短波長の領域を遠紫外と呼ぶ) 領域においては、溶媒も含めたほとんどのすべての分子が許容電子をもち、凝縮相を観測するためには溶媒も含めて吸収飽和しない手法が必要である。中赤外領域も同様の凝縮相に対する観測の困難さがあるが、減衰全反射 (ATR) 法の開発により、簡便な凝縮相観測が実現された。FUV 分光についても、2007 年にサファイア内部反射部材を用いた ATR 法、いわゆる ATR-FUV 法が東らによって開発された[1]。この開発によって、これまでに純液体、溶液、高分子固体など多くの分子の FUV 領域に観測される価電子励起状態への遷移による吸収スペクトルが観測されてきた[2]。本発表では、これまでに ATR-FUV により明らかになってきた凝縮相分子について、その分子間相互作用による電子状態の変換に焦点を当てる。特に、近年観測された、低温固体におけるアルカン分子の電子状態の変化についておよび、イオン液体中のイオン間の相互作用による電子状態の変化について発表する。

アルカンは分子間相互作用が弱く比較的不活性な分子であるが、一方で炭素数に関して結晶構造の偶奇性が現れたり、表面凍結といった他の分子にない現象が観測されたりと凝縮相中での物性変化が注目される分子である。観測された液体アルカンの第一電子遷移バンドピークは 147-151 nm (8.4~8.2 eV) であり、ショルダーとして低エネルギー側に観測される HOMO-LUMO 遷移においても、165 nm (7.5 eV) である[3]。我々は、n-テトラデカンの低温固体中において、

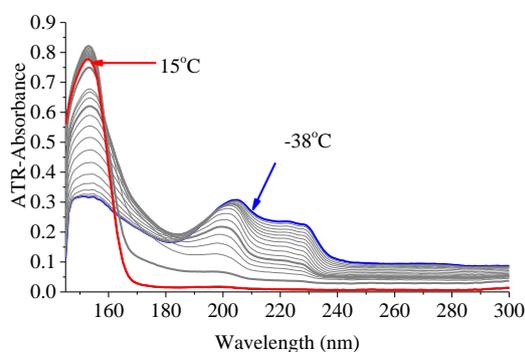


Fig.1 n-テトラデカン-38°C~15°Cまでの温度上昇による ATR-FUV スペクトル変化

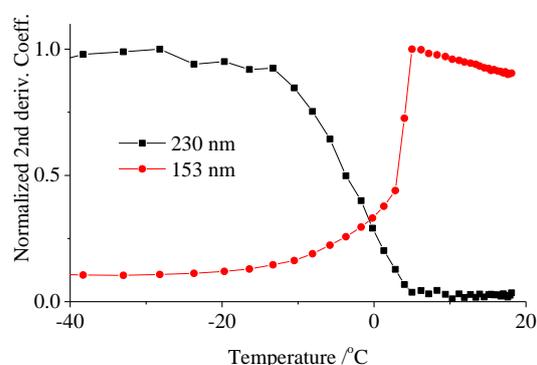


Fig.2 各波長における最大値で規格化した 2 次微分係数の温度依存性

Fig1 に示すように、アルカンの HOMO-LUMO ギャップが紫外域である 230 nm (5.4 eV) まです長波長シフトすることを発見した[4]。また、この長波長に観測される吸収バンドは n-テトラデカンの融点以下において、液体の吸収が減少したのち見られるようになることがわかった。(Fig. 2) 紫外領域に相当する波長の光によって、アルカンへエネルギーが供給できることになれば、新たな反応パスへの第一段階となる可能性もあり興味深い。そこで、その他のアルカンについても同様の現象が見られるのかについて、実験を行ったので報告する。

室温イオン液体 (RMILs) はその電子の働きに関連した用途で広く用いられる。よって、その電子状態は RMILs の性質を知るうえで重要となる。このようなことから、RMILs の電子状態は紫外可視分光、光電子分光、軟 X 線分光など様々な分光法で研究されている。これまでに、液体中で HOMO はカチオンに局在化することは知られている。しかし、測定できる分子の条件が限られるため、系統的な理解には至っていない。最近田邊らによって、ATR-FUV による PF₆⁻, BF₄⁻ をアニオンとするイミダゾリウム系イオン液体についての電子状態研究が行われた[5]。その結果、スペクトルはカチオン・アニオンそれぞれ単体の量子化学計算の比較によって説明可能であり、観測された FUV スペクトルはイオン内の電子遷移であると結論づけた。最近、ハロゲン化物イオン (X⁻=Cl⁻, I⁻) をアニオンとし、カチオンは 1-hexyl-3-methylimidazolium で構成される室温イオン液体 [C₆mim]⁺[X]⁻ の ATR-FUV スペクトルを測定した。(Fig.3 (a)) これらのスペクトルにおいては、ハロゲン化物イオンを含む水溶液に見られる Charge Transfer to Solvent (CTTS) バンドに近い波数にアニオン独自の吸収が見られた。スペクトルの帰属を行うために、Cl⁻ を [C₆mim]⁺ の周囲の異なる位置に配置した量子化学計算を行った結果、Cl⁻ の位置によって FUV スペクトルが異なることが明らかになった (Fig. 3(b), (c))。このことは [BF₄]⁻ などの分子性アニオンよりもハロゲン化物アニオンのほうが強くカチオンの電子状態に影響を与えることを示唆した。これらの違いとスペクトル変化と電子状態変化について考察する。

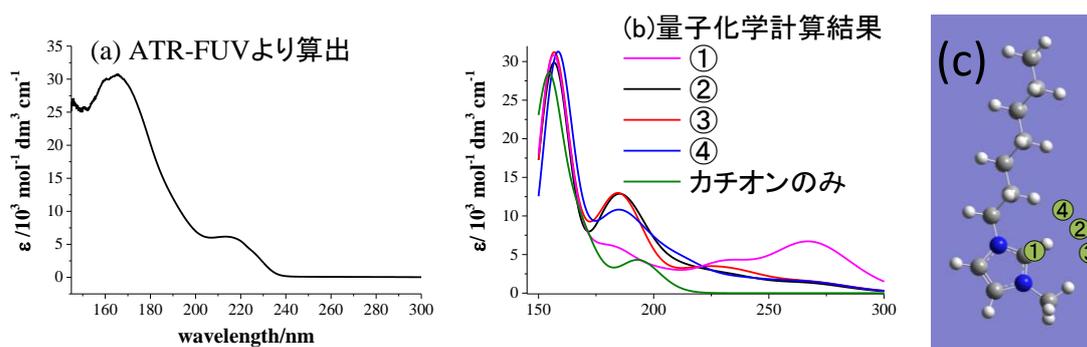


Fig. 3 [C₆mim]⁺[Cl]⁻ について得られた FUV スペクトル。(a) ATR-FUV スペクトルから得られた実験値、(b) [Cl]⁻ の位置の異なる量子化学計算結果、(c) (b) における [Cl]⁻ の位置

参考文献

- [1] Higashi, N.; Ikehata, A.; Ozaki, Y., *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, 78, 103107.
- [2] Morisawa, Y.; Ehara, M., "Far- and Deep- Ultraviolet Spectroscopy." Ozaki, Y.; Kawata, S. Ed. Springer, **2015**, 29-54
- [3] Morisawa Y.; Tachibana S.; Ehara M.; Ozaki Y., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 11957-11964
- [4] 森澤勇介、立花慎、江原正博、池羽田晶文、尾崎幸洋、第9回分子化学討論会、**2015**、東京、4D07
- [5] Tanabe, I.; Kurawaki, Y.; Morisawa, Y.; Ozaki, Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, DOI: 10.1039/C6CP02930B