

温度依存減衰全反射紫外分光で観測された 低温固相アルカンの低バンドギャップ成分についての電子状態研究

¹近畿大理工, ²農研機構食総研, ³分子研, ⁴関西学院大理工
○森澤 勇介¹, 池羽田 晶文², 江原 正博³, 尾崎 幸洋⁴

Study of electronic states for low band-gap component in the solids of n- alkanes using temperature-dependent ATR-FUV spectroscopy

○Yusuke Morisawa¹, Akifumi Ikehata², Masahiro Ehara³, Yukihiro Ozaki⁴

¹*School of Science and Engineering, Kindai University, Japan*

²*Food Research Institute, National Agriculture Research Organization, Japan*

³*Institute for Molecular Science, National Institute of Nature Science, Japan*

⁴*School of Science and Technology, Kwansei-Gakuin University, Japan*

【Abstract】 We have recently developed a novel UV spectroscopy based on attenuated total reflection (ATR) technique which enables us to measure spectra of liquids and solids in the regions of 140–280 nm without intensity saturation. With the ATR-UV spectroscopy, we have investigated the changing in the electronic states of n-alkane in the low temperature solids. Intermolecular interactions between alkyl chains such as CH---HC should be significant in the condensed low temperature solids of organic compounds. ATR-UV spectra of n-tetradecane (melting point $T_m = 5.9$ °C) were measured from 15 to -38 °C to determine its temperature dependency. With decreasing temperature, the absorption band at 153 nm in the liquid phase becomes weaker and new bands appear at around 200 and 230 nm. These results suggest that an unusually compressed structure might be generated at the surface at low temperatures, and this phase change. Temperature dependencies of ATR-FUV spectra of other alkanes have also been studied.

【序】 アルキル鎖同志の相互作用 (CH---HC) は水素結合のように強い相互作用ではないが、多くの有機固体において偏在し、固体の相転移挙動などに影響を与えると考えられ、広く興味を持たれている [1]。この相互作用の起源を知るうえで、アルキル鎖同志が接近したときの電子状態変化を調べるために、アルカン低温固体中での価電子による電子遷移スペクトルを測定した。アルカンは単結合のみで作られる分子であるため、価電子による電子遷移は遠紫外領域に観測される。これまでに、液相における直鎖アルカン (炭素数 5~14) および枝分かれアルカン(おもに C_6H_{14} 構造異性体)の遠紫外スペクトルは減衰全反射 (ATR) 法を用いておよそに観測され、およそ 8eV に吸収ピークが観測されることが報告された [2]。また、この実験結果と量子化学計算との比較の結果観測された吸収スペクトルは、液相においてもアルキル鎖の σ 電子からアルカンの Rydberg 3p 軌道への遷移であることが明らかになった [3]。このことは、液相においても気相と同様の σ -Rydberg 3p 遷移が観測されている事をており、液相程度の凝縮においてアルキル鎖の電子状態は大きな変化を示していないことを意味する。一方、固相のアルカンについての、その電子状態は系統的には理解されてい

ない。直鎖のアルカンは固液相転移において、回転相の出現など他の分子にはない特徴を示すことが知られている。これらの特異な挙動が純粋なアルキル鎖同志の相互作用によって引き起こされているとすれば、大変に興味深い。固液相転移におけるアルカンの電子状態変化についての研究を進めるために直鎖および環状アルカンの UV 領域 (140-300 nm) における、温度依存 ATR スペクトルを測定した。これまでに *n*-テトラデカン (*n*-C₁₄H₃₀ 融点 6°C) の固相において、液相に比べて 3eV も低エネルギー側に吸収が現れることを報告した (Fig. 1) [4]。この吸収は、加熱・冷却両課程において可逆的な変化を見せること、変化の起こる起点が融点であることから考えて、固液相転移によって引き起こされたものと考えられる。しかし、量子化学計算による最適化された構造や、これまでに知られている結晶構造を用いた電子励起状態計算では、観測されたスペクトルを再現することができず、観測された電子遷移がどのような状態に起因するものかは明らかになっていない。今回我々は同様の観測を異なるアルカンで行った結果を報告する。

【結果・考察】 *n*-C₁₄H₃₀ と異なり奇数の炭素数を持つ *n*-トリデカンに (*n*-C₁₃H₂₈, 融点 -5°C) ついて同様の実験結果を行った結果、*n*-C₁₄H₃₀ と同様に融点を境に固相になると液相で観測される 150nm 付近の吸収は減少し、長波長側に新たな吸収が観測された。しかし、*n*-C₁₃H₂₈ では固相で現れる吸収の強度は *n*-C₁₄H₃₀ よりも著しく小さいことが解った。さらには、*n*-ペンタデカン (*n*-C₁₅H₃₂)、および *n*-ヘキサデカン (*n*-C₁₆H₃₄) についても観測を行っており、いずれにおいても加熱・冷却両課程において可逆的で、融点の前後を起点として起こる変化が観測されている。これらのことから、*n*-C₁₄H₃₀ 以外の直鎖アルカンにおいて、固液相転移によってその電子状態は著しく変化することが明らかになった。発表においてはこれらの結果を比較し、炭素数の偶数および奇数が及ぼす影響について議論する。

【参考文献】

- [1] Echeverria, J.; Aullon, G.; Danovich, D.; Shaik, S.; Alvarez, S., *Nature Chem.* **2011**, *3*, 323–330..
- [2] Tachibana, S.; Morisawa, Y.; Sato, H. et al., *Appl. Spectrosc.* **2011**, *65*, 221–226.
- [3] Morisawa, Y.; Tachibana, S.; Ehara, M.; Ozaki, Y., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 11957–11964.
- [4] Morisawa Y., Tachibana, S.; Ikehata, A.; Yang, T.; Ehara, M.; Ozaki, Y., *ACS Omega*, **2017**, *2*, 618–625.

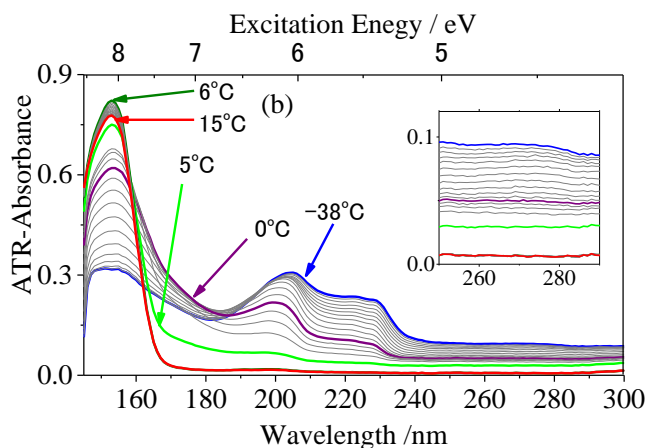


Fig. 1. Temperature-dependent spectral variations in the 145–300 nm region of *n*-tetradecane, measured over a temperature range from -38 to 15°C on heating.

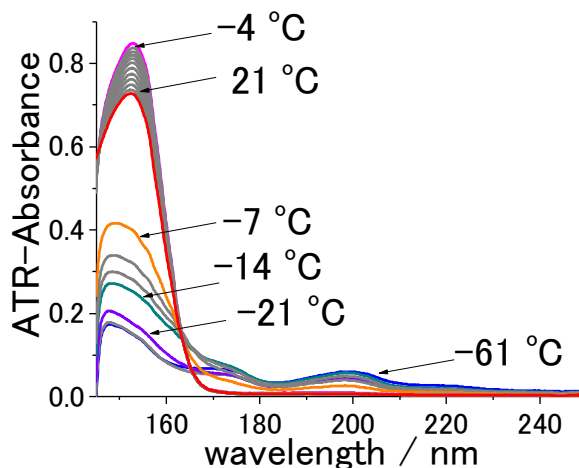


Fig. 2. Temperature-dependent spectral variations in the 145–250 nm region of *n*-tridecane, measured over a temperature range from -61 to 21°C on heating.