

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750019

研究課題名（和文） 液体の水素結合は価電子励起状態にどのような変化を与えるか

研究課題名（英文） How does the hydrogen bonding give changes to valence electrons?

研究代表者

森澤 勇介（MORISAWA YUSUKE）

関西学院大学・理工学研究科・博士研究員

研究者番号：60510021

研究成果の概要（和文）：研究代表者らが開発した減衰全反射遠紫外（ATR-FUV）分光法を用いて、分子同士が及ぼす力が分子の最外殻に存在する電子（価電子）の状態にどのような変化を与えるかを研究した。低温を測定するために低温用温度制御 ATR-FUV 測定装置を製作し、低温（～70 °C）におけるアセトン（弱い水素結合をもつ）液体、およびアルカン（水素結合をおもたない）液体・固体の電子状態変化を観測した。新しい観測結果を高精度量子化学計算と比較し新たな知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Effect of intermolecular interaction, such as hydrogen bonds and van der Waals forces to valence electrons were investigated by using an attenuated total reflection spectrometer in far-UV (ATR-FUV). After developing the ATR-FUV equipment for measurements in low temperature (～70 °C), ATR-FUV spectra of liquid acetone and solid and liquid alkanes were observed. Comparing the results of electronic states in low-temperature liquids and high level quantum chemical calculations, we got a new insight about the effect of intermolecular interaction to valence electrons.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態、液体、液相分子ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

近年、放射光を用いた軟 X 線分光による内殻電子励起状態観測が液相にも適用された。これにより、液相における電子励起状態が水素結合における水素供与に対して鋭敏な変化を見せることが示された。X 線吸収スペクトルの液相における会合構造の解釈にはまだ

議論が続いており、電子励起状態観測による液相における水素結合の研究が注目を集めている。軟 X 線分光とは異なり遠紫外（FUV）領域の吸収で観測される価電子励起状態は価電子準位から非占準位への遷移であり、古くから研究がなされてきた。内殻励起と異なり、価電子にホールができるため、

電子-ホール相互作用が強く現れる。このため現在のところ、内殻励起スペクトルを再現する量子化学計算方法を用いても、価電子励起スペクトルを再現することはできない。水素結合の担い手である価電子を制御するためには価電子励起状態の理解が不可欠である。よって、価電子励起状態を観測し、水素結合との関係を見出すことは意義深い。

2. 研究の目的

本研究の目的は、研究代表者らが開発した減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光法を用いて水素結合が価電子励起状態にどのような変化を与えるかを明らかにすることである。分子液体の価電子励起遷移は FUV 領域のスペクトルとして観測される。これまでの研究から、これらの分子の ATR-FUV は水素結合状態の変化に対し鋭敏なシフトを示すことがわかっている。本研究では、これまでに観測されていなかった低温の ATR-FUV スペクトルを観測し、液相での水素結合による価電子励起スペクトルの変化を明らかにする。そして、軟 X 線分光により観測される内殻電子励起スペクトルとの比較や高精度の量子化学計算から液体の電子-ホール相互作用について考察する。

3. 研究の方法

ATR-FUV 分光法は研究代表者が所属するグループで開発された分光法であり、液体の価電子励起状態を観測する最適な方法である。本研究では特に冷却状態 (~100 °C) における ATR-FUV スペクトルを観測するために、冷媒循環式低温用温度制御 ATR-FUV プロープの設計・製作を行った。

(図 1)

これを用いて、液体アセトンおよび液体および固体アルカンの室温から低温へのスペクトル変化を観測した。

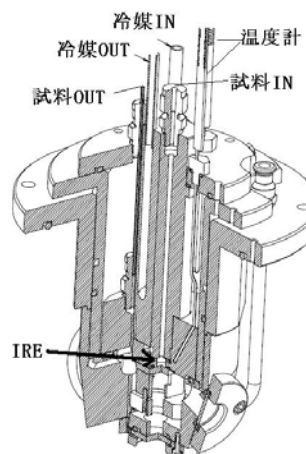


図 1 作成した冷媒循環式低温用温度制御 ATR-FUV プロープ

4. 研究成果

(1) 冷媒循環式低温用温度制御 ATR-FUV プロープの設計・製作を行い (図 1)、これを用いて、超純水の過冷却状態 (-10°C)、アセトンおよびアルカンの低温 (~-70 °C) における温度依存 ATR-FUV スペクトル (145-200 nm) を測定した。

(2) 超純水に関しては、過冷却状態において図 2 に示すように室温から 0°C および過冷却に至るまでの、ブルーシフトが観測された。

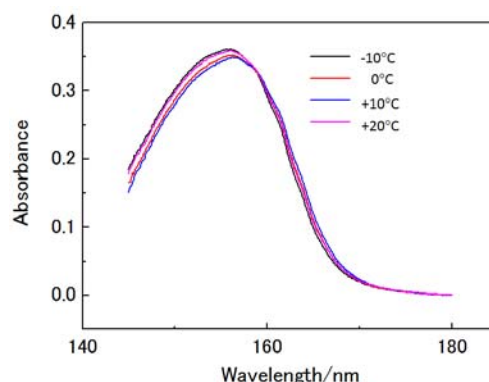


図 2 室温から過冷却状態にいたる水の第一励起遷移の温度依存性

ATR 法を用いた測定においてはピーク位置はクラマース・クロニッヒ変換のような補正が必要である。この変換においては屈折率の変化が重要であるが、それは同一の相においては密度の変化に従う。10°C から -10°C において過冷却 (水) の密度はほとんど変化しない (常圧ではおよそ 4°C を最大に 0.2% 程度の変化しかない) ので、スペクトル変化に大きな屈折率変化の影響はないと考えられる。つまり、観測されたブルーシフトは屈折率の変化ではなく、水素結合の変化を示していると考えられる。

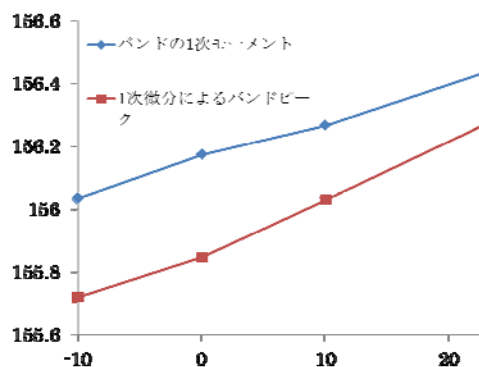


図 3 室温から過冷却状態にいたる水の第一励起遷移の温度依存性

図3に観測された水の第一電子励起遷移のスペクトルの1次微分より求めたピーク波長および、147-180nmから算出したバンドの重心(1次モーメント)を示す。

いずれの場合においても、室温からおおよそ0.4nmのシフトが観測された。これは励起エネルギーとしては約0.03 eVに相当する。

(3)アセトンにおいては、 $n-3s$ 遷移において、温度下降に伴って、スペクトルが高エネルギーシフトすることが観測された。(図4)

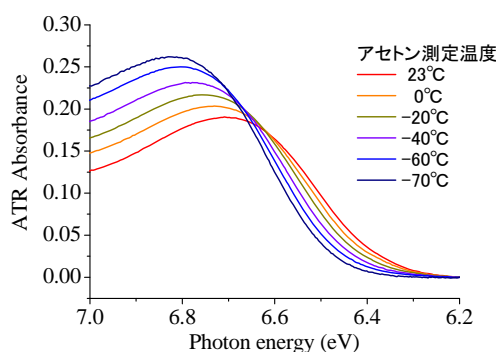


図4 低温におけるアセトン $n-3s$ 遷移の温度依存性

アセトンの密度は温度低下で単調に上昇するので、屈折率も同様に上昇すると考えられる。よって、単純に屈折率変化のみを考慮すると、温度下降によるスペクトル変化は長波長シフト(低エネルギーシフト)が予想されるが、実験で観測された変化はその逆であることが分かった。この変化を説明するために、量子化学計算を行った。それにより、アセトン分子間の距離が近くづくことで遷移エネルギーが高エネルギーにシフトすること確認された。(図5)

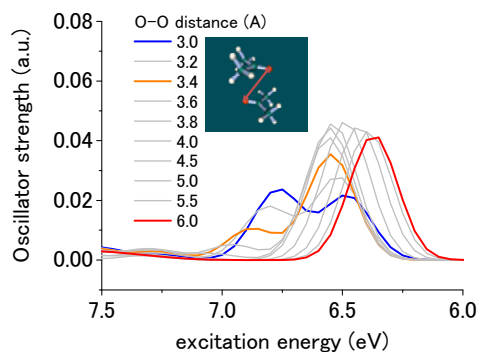


図5 アセトンダイマー(構造は挿入図)における $n-3s$ 遷移エネルギーの分子間距離依存性

また計算結果から、このシフトは終状態である $3s$ Rydberg 軌道の軌道エネルギーが分子間距離近接に伴って少ししか高エネルギーシフトしないのに対し、始状態となる n 軌道は分子間距離が近づくとき大きく低エネルギーにシフトするためであることが分かった。このことから、液体アセトンで観測された極低温でのスペクトルの変化は、極低温において分子の密度が上昇し、分子間距離が近づき、遷移の始状態である n 軌道が低エネルギーシフトした結果、遷移エネルギーが高エネルギーシフトしたと考えられる。また、当初計画していた水にみられる $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合よりも弱い $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合の存在により、ATR-FUV スペクトルに現れる Rydberg 遷移が鋭敏な変化を示すことをあきらかにした。

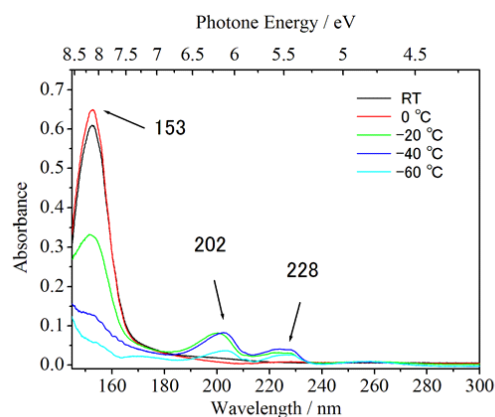


図6 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ の ATR-FUV スペクトルの温度変化(RT=室温)

(4)低温用 ATR-FUV プロブを用いて直鎖アルカンの低温における相転移によるスペクトル変化について研究を行った。 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ について室温から融点以下となる -20°C まで冷却し ATR-FUV スペクトル (145-300 nm) を測定した。(図6)室温では 150 nm 付近に見られたピークが低温では大きく減少し、一方で 200, 240, 260 nm に新たなピークが出現した。このスペクトル変化の原因をさぐるために量子化学計算をおこなった。アルカン同士を 3 Å まで近接させたダイマーにおいて低温で観測されたのと同様の遷移が算出された。

またその原因はアルカンの価電子となる σ 電子が近接することによって相互作用し、軌道エネルギーを増大させるものがあり、それに伴って遷移エネルギーが減少したと考えられる。

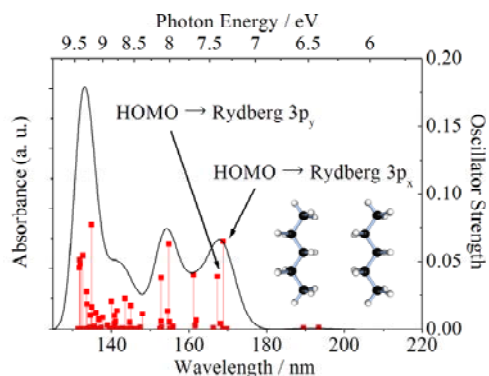


図7 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ダイマー (分子間距離=3Å) のFUV計算スペクトル。赤の棒は遷移エネルギーおよび、振動子強度を示し、実線はそれらに線幅 0.5eV を与えて再現したシュミレーションスペクトル。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, "Far-Ultraviolet Spectroscopy in the Solid and Liquid States: A Review", *Applied Spectroscopy*, 査読有り, Vol. 66, 2012年, p.p. 1-25
- ② Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Higashi Noboru, Ozaki Yukihiro, "Low-n Rydberg Transitions of Liquid Ketones Studied by Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry A*, 査読有り, Vol. 115, 2011年, p.p. 562-568
- ③ Shin Tachibana, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Harumi Sato, Noboru Higashi, Yukihiro Ozaki, "Far-Ultraviolet Spectra of n-Alkanes and Branched Alkanes in the Liquid Phase Observed by an Attenuated Total Reflectance-Far Ultraviolet Spectrometer", *Applied Spectroscopy*, 査読有り, Vol. 65, 2011年, p.p. 221-226

[学会発表] (計28件)

- ① 森澤勇介、立花慎、江原正博、池羽田晶文、東昇、尾崎幸洋、「減衰全反射遠紫外分光法による凝縮相における飽和アルカンの電子遷移の研究」日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶応義塾大学日吉キャンパス
- ② Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Takeyoshi Goto, Noboru Higashi, Yukihiro Ozaki, "A Study of Allowed Electronic Transition of Organic liquid by using Attenuated Total Reflection in Far-Ultraviolet region. ~structure of liquid and electronic transition" 32nd International Conference on Solution Chemistry (oral presentation), 2011年8月30日 Reno, NV, USA
- ③ Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, Yukihiro Ozaki, "Experimental and Theoretical Study of Allowed Electronic Transitions of Organic Liquids in Far-Ultraviolet Region with Attenuated Total Reflection Technique", IUPAC International Congress on Analytical Sciences, 2011年5月26日, 京都国際会館
- ④ Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, Yukihiro Ozaki, "Effects of hydrogen bondings on an electronic state of acetone studied by using attenuated total reflection - far ultraviolet spectroscopy", FACSS2010, 2010年10月18日 Raleigh Conventional Center, USA
- ⑤ 森澤勇介、東昇、池羽田晶文、尾崎幸洋「ケトン類・エーテル類の遠紫外減衰全反射スペクトルの解析」第71回分析化学討論会、2010年5月16日、島根大学 (島根県)

[その他]

ホームページ等

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~ozaki/FUVmenu.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森澤 勇介 (MORISAWA YUSUKE)

関西学院大学・理学研究科・博士研究員
研究者番号：60510021