

界面の振動分光学

Vibrational Spectroscopy at an Interface

京都大学 化学研究所 分子環境解析化学 荒木 泰介

研究成果概要

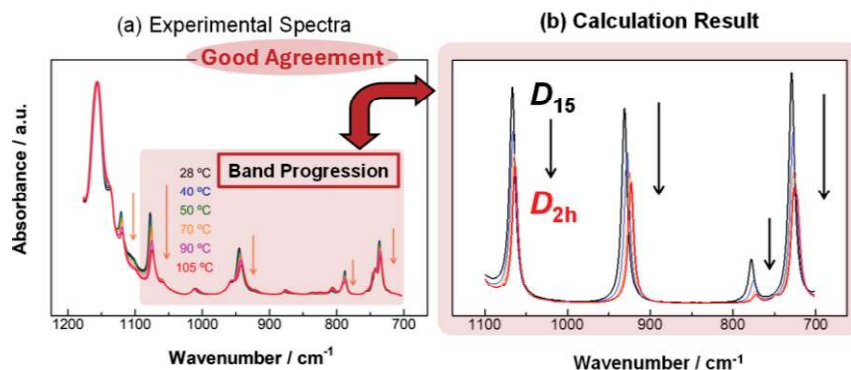
本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、研究対象である試料の分子モデルについて、振動スペクトルを得ることで、分子のコンフォメーション変化を可視化することに成功した。以下に詳細を示す。

【背景】 有機フッ素化合物 (PFAS) の中でもパーフルオロアルキル (R_f) 基を含むものは、炭化水素にはまねのできない特異で有用な性質から産業応用が盛んである。しかし、物性の分子論的な解釈で不明な点が多く、分子構造に基づいた物性の統一的な理解が求められている。そこで、 R_f 基の構造変化を分光学的に理解することを目指し、パーフルオロアルカンについて、赤外 (IR) 分光法と量子化学計算を用いて詳しく調べた。アルキル鎖の水素がフッ素に置き換わった R_f 基は、炭素骨格がねじれた分子一次構造を持っている。この R_f 基を主骨格に持つパーフルオロアルkanは、1 気圧下において点群 D_{15} の対称性を持っており、加熱に伴って、点群 D_{2h} へと徐々に変化する[1]ことが知られている。本研究では、加熱測定をおこなって得られたスペクトルとコンフォメーション変化を施したモデルの計算結果とを比較することで解析を試みた。

【実験手法】 点群 D_{15} や D_{2h} などの対称性をもつ $n\text{-C}_{15}\text{F}_{32}$ について構造最適化を行い、つづいて振動数計算を行った。分子モデルの対称性は、炭素骨格の二面角を調整することにより表現した。なお計算には、Gaussian ソフトウェアを用い、すべてを B3LYP/TZVP で行った

【結果と考察】 IR 分光法による解析により、 $n\text{-C}_{15}\text{F}_{32}$ が加熱により D_{15} から D_{2h} へ変化する様子を $\nu_s\text{CF}_2$ モードのバンドプログレッションが鋭敏に捉えていることを見出した。また、実験で得られたスペクトルと同様に、強度の減衰を反映した計算結果を得ることができた (Fig. 1)。こうして、実験と計算の一致から、 R_f 基の緩やかなコンフォメーション変化が定量的に解析できることを突き止めた。

Fig. 1 Six IR spectra of $n\text{-C}_{15}\text{F}_{32}$ in the heating process between 28 and 105°C, and Calculation results.



[1] K. Matsushige *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 16, 681 (1977).