ラマン分光法によるパーフルオロアルカン微結晶表面の分子配向解析

（京大化研）○大槻 眞士・下赤 卓史・塩谷 暢貴・長谷川 健

Molecular orientation analysis in the surface of perfluoroalkane microcrystals by Raman spectroscopy

(*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○ Masashi Ootsuki, Takafumi Shimoaka, Nobutaka Shioya, Takeshi Hasegawa

The molecular aggregation in the surface of a microcrystal of perfluoroalkane was investigated by Raman microscope spectroscopy. When a microcrystal has a smooth surface, some of Raman-active bands assigned to non-totally symmetric vibration modes totally disappeared. The disappeared bands are all attributed to the E_1 mode. By considering the optical configuration used in this study, i.e., backscattering, and the selection rule of the E_1 mode, the molecules about the crystal surface are found to be oriented in a standing manner.

Keywords : Backscattering; Raman microscope spectroscopy; Non-totally symmetric vibration modes; SDA theory; Organic fluorine compounds

SDA（Stratified Dipole-Arrays）理論によると、長鎖のパーフルオロアルキル化合物は二次元集合能をもち、薄膜試料中では分子が膜面に対して立った高配向膜が得られることがわかっている [1,2]。しかし、バルク試料表面の分子配向については議論されていない。本研究では、粉末状のパーフルオロテトラコサン（$C_{24}F_{50}$）の粒子表面について、顕微光学系のラマン分光装置を用いた解析を行った。

いくつかの粒子について顕微画像観察の結果（A）平滑な結晶表面をもつ粒子と、(B) 表面が不明瞭で黒く見える粒子の二種類が存在した。それぞれについて面内方向 10 μm- i.d.、深さ方向 30 μm の空間分解能でラマン分光測定を行った。粒子（B）を測定したところ、ラマン活性なバンドがすべて現れたのに対し [3]、粒子（A）の表面を測定した場合、数本のバンドが消失していた (図 1)。PTFE (Polytetrafluoroethylene)（点群 D_{15}）を参考にバンドの帰属を行ったところ、消失したバンドはいずれも E_1 モードのバンドであった [3]。今回用いた装置が後方散乱の光学系であることに加え E_1 モードのラマンテンソルを考慮し、これらのバンドが消失する条件を検討した。図 2 のように分子が結晶表面に対して立った状態で配向しているとき、E_1 モードのラマン散乱光は主に分子の短軸方向に放出され、後方散乱の光学系で不活性になることを説明できる。バルク試料の結晶表面でも SDA 理論のとおり高配向の集合構造を形成していることがわかった。

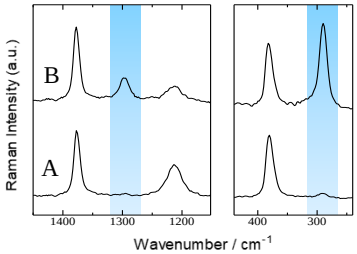

図 1. $C_{24}F_{50}$ の粒子表面のラマンスペクトル

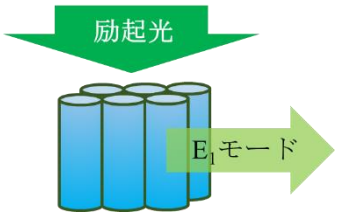

図 2. E_1 モードのバンドが消失するときの分子配向

1) T. Hasegawa et al., *ChemPlusChem*, **2014**, *79*, 1421.
2) T. Hasegawa, *Chem. Rec*. **2017**, *17*, 903.
3) J. F. Rabolt et al., *Macromolecules*, **1978**, *11*, 740.

© The Chemical Society of Japan