

Accounts of Materials & Surface Research

Intrinsic Nature of Organofluorine Compounds on SDA Theory and Vibrational Spectroscopy

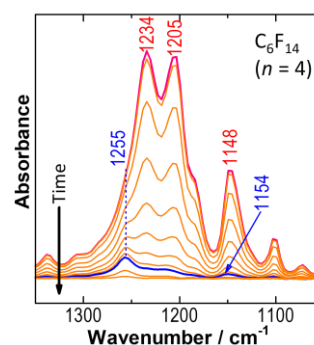
Takeshi Hasegawa* and Takafumi Shimoaka

Institute for Chemical Research, Kyoto University

htakeshi@scl.kyoto-u.ac.jp

Organofluorine materials are known to have unique characters that cannot be realized by hydrocarbons. In particular, compounds involving a fully-fluorine substituted alkyl group that is called “perfluoroalkyl (R_f)” have long been a mystery, since the material characteristics are highly difficult to explain in terms of both organic chemistry and physical chemistry. In addition, R_f compounds are unique also for vibrational spectroscopy, and quantum chemical calculation does not work well for most of the R_f compounds, and appropriate band assignment is highly difficult even when a high-level basis set is chosen. Since the first artificial R_f compound, PTFE, was developed, these mysteries and difficulties have long been not solved. This is because the intrinsic chemical mechanism of R_f compounds was missed until the stratified dipole-arrays (SDA) theory has recently been built, and instead the conventional mechanism for hydrocarbons has been adapted in a very inappropriate manner. Substitution of hydrogen by fluorine yields dramatic changes of fundamental chemistry, which is truly out of the framework of hydrocarbon-based chemistry.

Once we find the intrinsic mechanism, however, the long-term issues are readily solved, which gives us totally different scientific eyes to look over the material chemistry and vibrational spectroscopy at the same time. This article describes the total view of R_f compounds on the revised paradigm on SDA theory.



Keyword: SDA theory, perfluoroalkyl substances (PFAS), phonon

Takeshi Hasegawa received PhD from Kyoto University. He was appointed to be Assistant Professor at Kobe Pharmaceutical University in 1993 and Lecturer in 2001. After he experienced Associate Professor at CIT, Nihon University (2003), Researcher of JST PRESTO (2004), and Associate Professor at Tokyo Institute of Technology (2006), he joined ICR, Kyoto University as Full Professor in 2011. He is a Fellow of Society for Applied Spectroscopy (USA) after recognition of his original spectroscopic technique of “pMAIRS.” Fluorine chemistry on the stratified dipole-arrays (SDA) theory is another his exciting topic.



Takafumi Shimoaka, Senior Lecturer at Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University, received his Bachelor (2006), Master (2008) and Doctor (2011) degrees of Science from Hiroshima University. He served as Assistant Professor (2011-2022) at ICR, before being promoted to his current position in 2022. He received the Japan Society for Analytical Chemistry Award for Young Researchers in 2019 and the Spectroscopical Society of Japan Award for Young Scientists in 2019. His current research interest includes development of vibrational spectroscopic technique for analyzing organofluorine materials.



SDA 理論と振動分光学でわかる有機フッ素化合物の本質

長谷川 健, 下赤 卓史

京都大学化学研究所

1. パーフルオロアルキル化合物

有機化合物の大半は炭素が水素をまとった炭化水素骨格を基本構造としている。このため、有機化学や物理化学など分野を問わず、我々が学ぶ有機化合物に関する知見のほぼすべてが、炭化水素であることを前提としている。

もっとも簡単な炭化水素鎖であるアルキル鎖 (Figure 1a) 同士が引き合う力の源は、London の分散力[1]だが、これは van der Waals (vdW) 力のひとつに過ぎず、しかも炭化水素であることを前提としていることはほとんど意識されない。

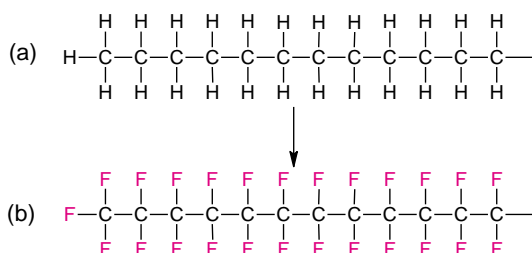


Figure 1. Alkyl chain made of (a) hydrocarbon and (b) fully fluorine-substituted R_f chain

一方、アルキル鎖の水素をすべてフッ素に置換したパーフルオロアルキル (R_f) 鎖 (Figure 1b) はどうだろうか。フッ素は水素原子に比べて vdW 半径が 23% 程度大きいものの、これは他の置換可能元素に比べて顕著に小さい。また、 CH_3-H の結合エネルギーが 439 kJ mol^{-1} であるのに対して、 CF_3-F の結合エネルギーは 552 kJ mol^{-1} と有意に高く[2]、炭化水素以上に R_f 鎖は化学的に安定である。

こうした炭化水素に引けを取らない安定性や一次構造の類似性に加えて、材料としての物性も撥水性が有名であることから、どこことなく炭化水素と同じように考えてしまいがちである。こうして、 R_f 化合物を炭化水素の考え方の延長線上で議論する慣習ができあがり、 R_f 化合物の本質

は長年にわたり見逃されてきた[3]。

すなわち、炭化水素の常識から見て「異常」とか「不思議」に感じる数多くの R_f 化合物の物性は、フッ素の特異性として扱われ、本質的には炭化水素の考え方のまま理解に挑んできた。

たとえば、もっとも身近な物性である撥水性を説明する場合を例に考えよう。電気陰性度が顕著に高いフッ素は、C-F 結合に大きな双極子モーメントをもたらすため、同じく大きな双極子を持つ水分子を引き付けるはずであり、なぜ水をはじくのか説明に窮する。これが炭化水素式発想の限界である。

有機フッ素化合物は、炭化水素とは本質的に異なる考え方を必要とするのである[3]。

2. マクロ物性

R_f 化合物のユニークな物性は数多く、関連性を見抜きにくい。たとえば、有名な撥水撥油性が首尾よく説明できたとして、それが低誘電率と関連があると思えるだろうか？

我々が言う物性とは、多くの場合「マクロ物性」を意味する。すなわち、一分子の性質ではなく、分子集合系 (凝縮系) としての性質である。前節で撥水性の説明ですら困難であることを述べたが、これは一分子の構造を眺めながら、一足飛びに分子集合系の性質を説明しようとして頓挫したのではないか？

実は、この一分子とマクロの混同こそ、 R_f 化合物の物性をわからなくしてきた第一のポイントなのである。

3. 凝縮系形成機構の決定的な相違

凝縮系を考えるには、同じ化合物同士の分子間引力を考えればよく、それには 3 つの vdW 力のうち、誘起効果を除外した配向効果と分散効果の 2 つのバランスを考えるとよい[1]。

$$\bar{U}_O = -\frac{1}{3R^6} \frac{\mu^4}{k_B T} (1 + 3\cos^2 \theta) \quad (1)$$

$$\bar{U}_D = -\frac{3}{4R^6} h\nu_0 \alpha^2 \quad (2)$$

配向効果は、双極子-双極子相互作用ともいい、二つの双極子モーメント(μ)間の相互作用エネルギー(\bar{U}_O ;式(1))は、双極子間の角度(θ)の関数でもある。これは、純粋に静電的な相互作用でわかりやすい。

一方、分散効果は量子力学的効果で、直観的な理解は不可能だが、Londonにより二つの粒子間の相互作用エネルギー(\bar{U}_D ;式(2))が導出され、分子分極率(α)の関数であることがわかっている[1]。

この式を用いた試算により、炭化水素鎖間の相互作用は分散力支配であることが確かめられる[4]。一方、 R_f 鎖同士の相互作用は、C-Hに比べてC-Fの μ が3.5倍程度大きいことが重要である。すなわち、式(1)に含まれる μ^4 により R_f 鎖間の配向効果は100倍以上に強まる。加えて、C-Fの $\alpha=0.555$ はC-Hの $\alpha=0.652$ [4]より有意に小さいため、総じてvdW力のバランスが逆転し、 R_f 鎖間の引力の支配因子は配向効果に変わる。配向効果はベクトル量である μ の間の角度 θ に依存するため(式(1))、分子配向も凝縮系の物性に大きく影響する。これも、スカラー量に近似可能な α に依存した(式(2))炭化水素の場合とは本質的に異なる。

このように、マクロ物性を考える基礎として、慣れ親しんだ分散力的な考え方を捨て、配向効果による考え方に切り換えねばならない。

4. R_f 鎖のねじれ

R_f 化合物の自発的な分子凝集を考えるうえで、もうひとつ重要な事実がある。炭化水素の場合、もっとも安定なコンフォメーションは平面型の全トランスジグザグ構造だが、 R_f 鎖は平面には収まらず、主鎖の周りにねじれた骨格を持つ。これは、先述のフッ素原子のvdW半径が大きいことが要因で、隣接する CF_2 基同士が立体的に干渉するからである。なお、この CF_2 基間の空間的な余裕のなさは、 R_f 鎖が剛直である原因でもあ

る。

分子鎖のねじれピッチは、Figure 1bを高分子にしたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の相図(Figure 2)によって知られる[5,6]。常圧で19°C以下のPhase IIを例に説明すると、C-C結合が12個連続すると CF_2 基の向きが180°ねじれる。これは 13_5 と記述され、点群では D_{13} に相当する。

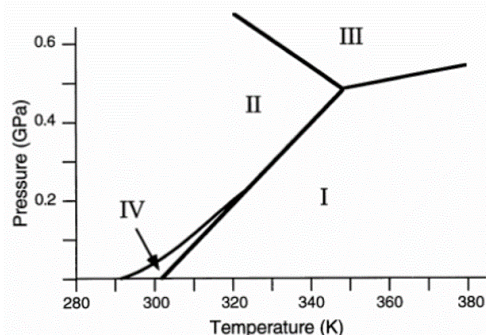


Figure 2. Phase diagram of PTFE

常圧で292Kから303Kの間はPhase IVに対応し、 15_7 のねじれをもち点群は D_{15} である。

このねじれは、 R_f 化合物の物性に決定的な影響を与え、また炭化水素との本質的な違いにも影響する。

5. SDA理論

R_f 鎖のC-F結合にある強い双極子モーメントは、分子間の引力を支配する(3節)。これは、8節以降で述べるように、分子間で分子振動が結合してフォノンとなって赤外スペクトルに明瞭に観測されることでも明らかである。

分子間に働く双極子間力(配向効果)によって分子が二次元的に自発的に集合し、双極子アレーを形成することに着目した考え方を階層双極子アレー(Stratified Dipole-Arrays; SDA)理論という[3,7]。また、この自発的な分子集合体(Figure 3)による新しい階層を“SDA構造”ともいう。詳細は文献[3,7]に譲るが、もっとも重要なことは、水滴のような“マクロな視野”で見たとき、様々な方向を向いた双極子アレーの和が和をとって小さくなる($P = \sum \mu \approx 0$)ことであり、 R_f 化合物のマクロ物性を説明する。

$P \approx 0$ は、マクロの視野では双極子 μ が非常に弱く見えることを意味するから、式(1)より配向

効果が弱まる。もとより、フッ素の分子分極率 α は小さいから、式(2)より分散効果も小さい。つまり、マクロな物性としては配向効果と分散効果の両方が小さくなり、何も引き付けない状況を生み出す。これが R_f 化合物の撥水撥油性の起源である。

同様に式(3)に示す比誘電率 ϵ_r の定義式を参照すると、 P が弱まることは、比誘電率を低下させることに直結することもわかる。

$$\epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3)$$

すなわち、撥水撥油性と低誘電率は一見まったく別の物性のように見えて、実はマクロな視点で見たときの同じ現象に由来するのである。

このように、一分子とマクロな分子集合系を厳密に区別することと、双極子の配向を考えることが、 R_f 化合物の物性理解に不可欠である。

他方、PTFE テープを引き延ばして分子の SDA 構造を崩すと「分子状の水」を強く吸着し、一般的な撥水性のイメージとは逆の結果を与える[8]。これは、Figure 1b の分子構造から予想される、水分子を双極子間相互作用で引き付けるという描像と一致する。すなわち、一般的な撥水性のイメージは、マクロな分子集合系の物性であり、一分子イメージの実験をすれば正反対の結果が得られる。

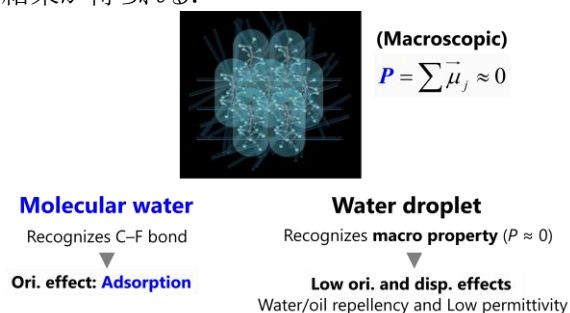


Figure 3. Schematic of the SDA theory

6. R_f 化合物の基準振動

R_f 化合物の炭化水素と大きく異なる性質は、振動スペクトルにもみられる。分子の基準振動をイメージするとき、炭素はほとんど動かずに、水素原子が大きく伸縮振動や変角振動を示すことはよく知られている。Figure 4 の水分子の例でも同様で、酸素原子はほとんど動かずに水素原子が大きく動く。しかし、これは炭化水素系のイメージであることに注意したい。すなわち、炭

素や酸素に比べて水素の原子質量が非常に小さいから、水素原子の動きが目立つのである。

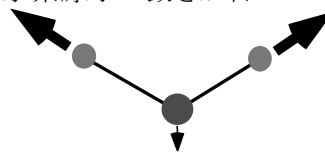


Figure 4. A normal mode of a water molecule

一方、 R_f 化合物の場合はどうだろう。フッ素の原子質量は炭素より大きいので、フッ素原子の動きの方が止まって見え、むしろ内側の炭素鎖が盛大に揺れ始める。しかも、炭素どうしは直結しているため、特定の炭素だけが揺れることはあり得ない。たとえば、アルキル鎖末端の CH_3 対称伸縮振動 ($\nu_s \text{CH}_3$) モードを例に考えよう。この場合、Figure 5a のように、モードは赤い円内のメチル基に局在し、遷移モーメントの方向もメチル基だけを考える近似が成り立つ。

一方、 R_f 鎖末端の CF_3 基の対称伸縮振動を考えると、この振動は CF_3 基のみに局在できずにその他の炭素原子に伝播し、 R_f 鎖全体の連成振動となる (Figure 5b)。結果として、この場合の遷移モーメントの方向は分子鎖軸に沿った方向に変わる[9]。

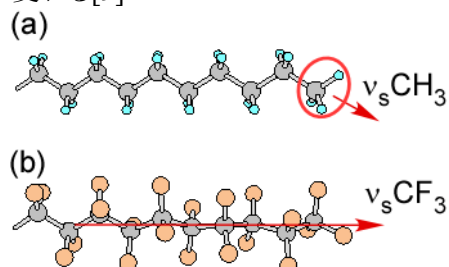


Figure 5. Directions of the transition moments of (a) $\nu_s \text{CH}_3$ and (b) $\nu_s \text{CF}_3$ modes

つまり、モードの名称だけは炭化水素の文化を引き継いでいて、似たような振動であるかのような印象を与えるが、連成振動の様子はすっかり変わり、遷移モーメントの方向も大きく変わる。ちなみに、Figure 5b からわかるように、 R_f 鎖の分子配向解析に、 $\nu_s(\text{CF}_3)$ バンド (1340 cm^{-1} 付近) は便利に使える。

実例として、ミスチン酸のアルキル末端を $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9-$ の R_f 鎖で置き換えた化合物 (MA-R9) の水面上単分子膜を、シリコン基板上に Langmuir-Blodgett (LB) 法 [13,14] で転写した LB

膜の赤外多角入射分解分光 (Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry; MAIRS) スペクトル[10-12]を Figure 6 に示す. MAIRS スペクトルは, 膜面に平行および垂直な遷移モーメント成分をそれぞれ in-plane (IP)および out-of-plane (OP)スペクトルとして, 同一の薄膜から測定可能な手法である. これは, 従来法の垂直透過と反射吸収(RA)スペクトル[15]を同時に, かつ同一の縦軸スケールで得られる手法であり, 結晶化度に寄らずに分子配向を定量的に決定できる手法として知られる.

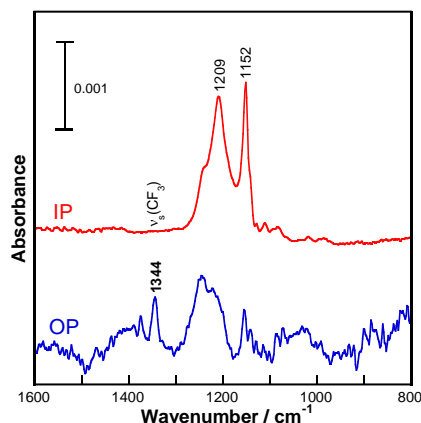


Figure 6. IR MAIRS spectra of a Langmuir-Blodgett film of MA-R₉ deposited on Si

1344 cm⁻¹にある ν_s(CF₃)バンドは, OP スペクトルのみに現れ, IP スペクトルにはまったく現れていない. これは, Figure 5b の遷移モーメントの方向を考慮すると, SDA 構造中で分子が完全に垂直配向していることを実験的に裏付けている.

7. R_f鎖長と赤外吸収シフト

振動スペクトルでは, 分子振動に関する基準振動を測定するので, 原子質量が不変でも, 鎖長が伸びれば全体の換算質量が増えるので, やはり振動数は低波数シフトする. しかし, これも炭化水素の常識なのである.

鎖長の異なる R_f化合物の赤外スペクトルを測定すると, 奇妙なことに気づく. Figure 7 に, CF₂ 基の数 *n* を変化させたときの MA-R_{*n*} の赤外スペクトルを示す[16].

n が大きくなるにつれて, ν_s(CF₂)バンドの波数位置が高波数シフトしており, 明らかに炭化水素の鎖長変化とは真逆の波数変化を示す.

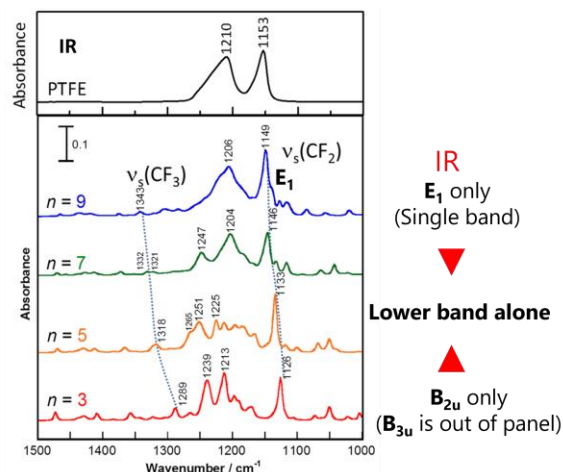


Figure 7. IR spectra of MA-R_{*n*}

R_f 鎖の基準振動は, 分子鎖全体の連成振動を色濃く反映するので, そのようなモードを調べるにはラマン分光法を見て全体を把握するとよい. Figure 8 に同じ化合物のラマンスペクトルを示し, 参考のため一番上に高分子の PTFE のラマンスペクトルも載せてある.

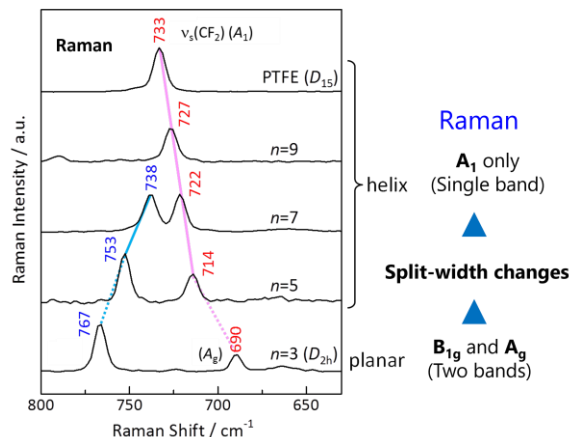


Figure 8. Raman spectra of MA-R_{*n*} and PTFE

このラマンスペクトルの波数範囲は 700 cm⁻¹ 付近と, 赤外スペクトルの 1200 cm⁻¹ 付近に比べてずいぶん低い位置を示しているが, これでも同じ R_f 鎖の CF₂ 伸縮振動領域である. というのも, 名前は同じ“CF₂ 伸縮振動”でも, 隣り合う CF₂ 基の振動の位相がまったく違う連成振動のため, このように大きく異なる領域に出現するからである[15,18].

ちなみに, 炭化水素でもこのような赤外とラマンで波数差は生まれるが, そのずれはわずか数 cm⁻¹ 程度の差しかなく[18], R_f 鎖の場合と大きく異なる. 炭化水素で赤外・ラマン間で差が小さ

いのは、水素原子の質量が非常に小さいことが原因である。

さて、Figure 8 のラマンスペクトルを見ると、鎖長の短い時に現れている2本のバンドの間隔が、鎖長とともに小さくなり、 $n=9$ の鎖長では1本になり、ポリマーの PTFE でも1本である。これは、 R_f 鎖が短鎖の時にねじれ構造をとらず、ほぼ平面構造であることに起因している。すなわち、短鎖の点群は D_{2h} であるのに対し、長鎖では D_{13} (もしくは D_{15}) に変わる。

指標の表(省略)によると[16]、たしかに点群 D_{2h} のラマン活性なバンドはこの波数領域で A_g と B_{1g} にある。一方点群 D_{13} ではラマン活性なモードは A_1 しかない。つまり、ラマンスペクトルに現れているバンドの間隔と本数の変化は、分子骨格のコンフォメーションの変化を反映したものとと言える。

対応する骨格振動を位相の変化を考慮して赤外活性種で探すと、点群 D_{2h} では B_{2u} と B_{3u} があり、点群 D_{13} では E_1 がある。一見、ラマンと同様に赤外でもバンドの数が2本から1本に変化するように思われるが、この場合 B_{3u} モードは低い波数域に現れ、この図には現れない[19]。つまり、赤外ではたまたま2本あるバンドのうち、片方だけがこの領域に見えているため、直感とは逆の鎖長による波数変化に見えるのである。

これをより直観的に説明すると、ねじれ構造のある R_f 鎖を揺らすには大きなエネルギーが必要で、それはとくに長鎖で顕著になる、というイメージである。

8. フォノンモード

ここからは、 R_f 化合物の赤外スペクトルの理解に欠かせない、フォノンバンドの考え方について述べる。はじめに、フォノンの基礎である無機イオン結晶を例に考える。

塩化ナトリウムに代表される無機イオン結晶は、ナトリウムイオンと塩化物イオンがクーロン引力で強く密集しており、ジャングルジムのような骨格の結晶格子全体がひとつの連成振動子を形成する。すなわち、この中で NaCl 分子をひとつだけ局所的に着目して、その振動を考えることはほとんど意味がない。このように、無機イオ

ン結晶では、“基準振動”が分子ではなく格子の連成振動に対応する。

一方、有機化合物の凝縮系では状況が大きく異なる。有機化合物は、分子内では原子が共有結合という強い力で結ばれているが、分子間は vdW 力や水素結合という弱い力で凝縮系を維持している。このように、極端に程度の異なる力が共存する凝縮系の場合、近似的に分子内の強い共有結合だけを考えればよい。すなわち一分子近似の考え方が実際のスペクトルをよく説明する。このため、量子化学計算も一分子のモデルでバルク固体のスペクトルをうまく説明できることが多い。

この考え方は、炭化水素系に広く成り立つ考え方である。すなわち、C-H 結合などの双極子モーメントが弱く、分子が凝縮する力は分子分極率による分散効果が主要因である。分子分極率はスカラーと見なせるので、結合の方向性は問題にならず、分子間の振動結合も起こりにくい。

しかし、有機化合物の中にカルボニル基や C-F 結合のような強い双極子モーメントをもつ官能基が存在すると、話は変わる。双極子モーメントはベクトル量であり、分子間で連鎖的に相互作用することもできる。

たとえば、カルボキシル基を持つステアリン酸を例に考えよう。アルキル鎖の双極子は前述のようにほぼ無視できるが、カルボキシル基にある C=O 結合の双極子モーメントは 2.4 D と、C-F の 1.4 D よりもずっと大きい[16]。これが原因で、分子間で振動の結合が生じる。

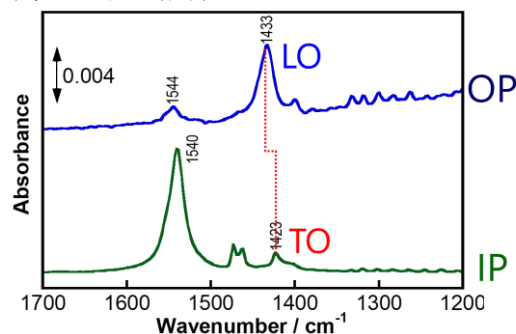


Figure 9. IR MAIRS spectra of a five-monolayer LB film of cadmium stearate on Ge

Figure 9 にステアリン酸カドミウム 5 層 LB 膜の赤外 MAIRS スペクトルを示す。IP と OP スペ

クトルは、各々膜面に垂直および平行な遷移モーメント成分をとらえている。この波数領域には、カルボキシレート由来の $\nu_s(\text{COO}^-)$ バンドが IP と OP に各々 1423 および 1433 cm^{-1} に現れている。この波数差は何から生じているのだろうか。

MAIRS 法[10-12]は、同一の試料から 2 つのスペクトルが得られるので、この波数差は 2 つのスペクトル測定の実験環境差が原因ではない。実はこの波数は、それぞれバルクの TO (光学横) および LO (光学縦) モードと呼ばれる波数に対応している。

バルク LO モードは簡単には測れないが、試料が“薄膜になったときだけ”RA スペクトルや MAIRS の OP スペクトルに現れることが知られており、これを Berreman 効果[20]という。

Berreman 効果で LO モードが現れたということは、このバンドが 1 分子の基準振動由来ではなく、フォノン由来であることを示す。

9. R_s 基とフォノン

ここでは、有機材料中のフォノンの成り立ちを、順を追って説明する。それには、凝縮系バルク材料の光学物性を端的に表す、誘電率の視点から見るとわかりやすい。

誘電体 (非金属) の特徴は、化学結合にある電子が、原子の殻に強く引かれて動きが制約された価電子の状態のまま、入射光の電場振動によって揺すられるところにある。この運動の制約を簡単なバネ模型で表して、1 個の電子についての運動方程式にすることができる[15]。

$$m^* \ddot{r}(t) + m^* \gamma \dot{r}(t) + m^* \omega_0^2 r(t) = -eE(t) \quad (4)$$

ここで m^* は電子の有効質量、 γ は減衰定数、 ω_0 はばね定数 κ と $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m^*}$ の関係にある定数である。

この二階の微分方程式はフーリエ変換によって容易に解くことができる。その後、分極 \mathbf{P} を N 個の双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の単純和として近似する[15]。

$$\mathbf{P} = N\boldsymbol{\mu} \quad (5)$$

すると、吸収ピークが ω_{TO} の位置にひとつだけある場合の、有名な比誘電率の周波数特性 $\epsilon_r(\omega)$ に関する式が得られる (式(6))。

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{r,\infty} + \frac{(\epsilon_{r,0} - \epsilon_{r,\infty})\omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6)$$

ただし、 $\epsilon_{r,\infty}$ および $\epsilon_{r,0}$ は高周波極限および静的な比誘電率、 ω_{TO} は光学横フォノンの角周波数、 i は虚数単位を表す。

NaCl 結晶のように、一体化した格子を長距離に渡って振動が伝播し、実質的に振動の減衰が無視できるような場合は $\gamma = 0$ と近似できる。すると、式(6)は実数のみの関数となり、図示して $\epsilon_r(\omega)$ の全体像を見ることができる (Figure 10)。

無機のイオン結晶のように赤外光を非常に強く吸収する場合、 ω_{LO} と ω_{TO} の間で誘電率が負になっている。ただし、 ω_{LO} はバルク光学縦モードの角周波数である。この領域では、光とフォノンの連成振動 (強結合) したバルクおよび表面ポラリトンが生じ、表面活性になる[22,23]。

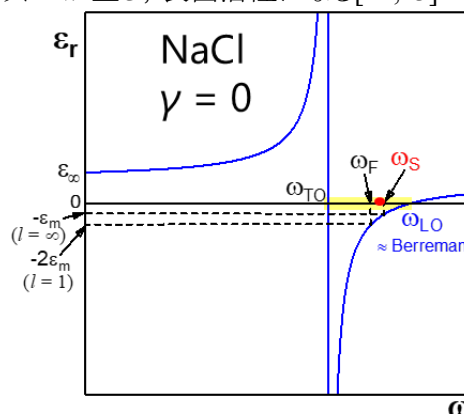


Figure 10. Calculated relative permittivity against angular frequency using $\epsilon_{r,\infty} = 2.31$ and $\epsilon_{r,0} = 5.90$ [21].

いま、空気側からこの誘電体に赤外光を垂直入射させると、その反射率 R は式(7)により計算できる[15]。

$$R(\omega) = \left| \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right|^2 \quad (7)$$

ただし、比透磁率を 1 とする近似の下で

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon_r(\omega)} \quad (8)$$

である。Figure 10 の曲線を、これらの式に入れて反射率を計算したものが Figure 11 である。

誘電率が負の領域に対応して、 ω_{LO} と ω_{TO} の間での反射率は 1 になり、光が入り込めない領域であることがわかる。この独特な頭打ちの形を

した反射率バンドを残留線 (Reststrahlen) バンドといい、吸光度で表示しても似た形になる[24].

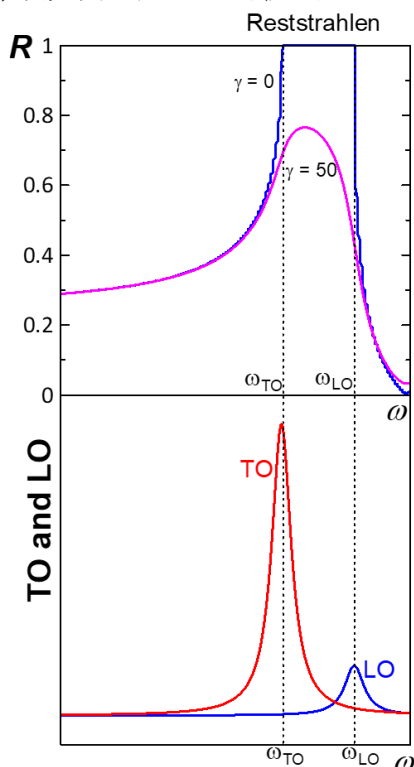


Figure 11. Calculated reflectance curves with the TO and LO energy-loss functions.

NaCl 結晶のような残留線バンドが赤外スペクトルに明確に出れば、一目してフォノン・ポラリトンが存在することが読み取れる. 実際、残留線バンドの両端は、LO および TO エネルギー損失関数 (式(9)および(10)) のピーク位置とよく一致する (Figure 11).

$$\text{TO} = \text{Im}[\epsilon_r(\omega)] \quad (9)$$

$$\text{LO} = \text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon_r(\omega)}\right] \quad (10)$$

しかし、有機化合物の凝縮系の場合、分子間の相互作用が弱く減衰定数が有意な値を持つため、Figure 11 の $\gamma = 50$ の例に示すような非対称に歪んだバンドが現れ、LO および TO 関数のピーク位置との関係も曖昧になる. また、形の上でも、分子の基準振動に由来した通常の赤外吸収ピークと見分けが付きにくくなる. これが強吸収官能基をもつ有機化合物の赤外スペクトルを相手にしたときに出くわす、厄介な問題である. すなわち、フォノンバンドと気づかずに基準振動として無理に帰属し、誤った結論に向か

ってしまう.

ちなみに Berreman 効果は、双極子の振動によって薄膜の両面に誘起される電荷の変動による、膜全体の分極振動を見ていることに相当し、分子の配向はほとんど影響しなくなっていることに注意が必要である. つまり、MAIRS スペクトルを測って、OP と IP スペクトルの間に明確な LO-TO 分裂が認められる場合、定量的な分子配向解析は困難である.

ただし、双極子が垂直配向に近いほど LO-TO 分裂も大きくなるので、分裂幅の大きさが配向解析の目安になる. 実際、Figure 9 の例では、COO⁻ 基の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の分裂幅はそれぞれ 10 および 4 cm⁻¹ と異なり、本来吸収の強い逆対称のモード[22]の方が、小さな分裂幅を示していることから、逆対称伸縮振動が膜面に平行に近く、対称は膜面に垂直に近い配向であると読める. これは、MAIRS スペクトルの強度比から読み取れる配向のイメージとも一致するので、Berreman 効果からも分子配向は定性的に正しく読み取れることがわかる.

10. フォノンと Berreman 効果

ここまで、Figure 10 のように ω_{LO} と ω_{TO} の間で比誘電率が負の場合のイメージで考えてきた. しかし、実際には誘電率が負に落ち込まなくても、残留線に相当するバンドが現れる.

Figure 12a に、2カ所に吸収ピーク(一方は肩)を持つように作った複素誘電率関数を示す. ここで、誘電率がゼロ付近まで落ちてはいるが、負領域にはまったく入っていないことに注意.

この誘電率をもつ“薄膜”について吸収スペクトルを計算し、Berreman 効果が表れるかどうかを見てみよう. 薄膜を透過法で p 偏光測定したときの吸光度は、式(11)で計算できる[15].

$$A^{\text{Tr,p}} = \frac{1}{\ln 10 \cdot \lambda} \times \frac{8\pi d_2}{m_1 + m_3} \left[m_1 m_3 \text{TO} + n_1^2 \sin^2 \theta_1 \text{LO} \right] \quad (11)$$

ここで、 m_j は入射角を含む係数で、ここでは委細を省略する[15].

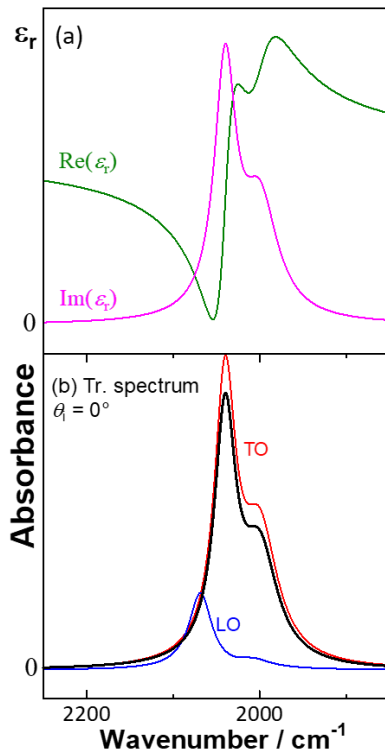


Figure 12. (a) Complex permittivity and (b) normal-incidence transmission spectrum

計算結果を Figure 12b に黒の実線で示す。スペクトルの形は複素誘電率の虚部の形および TO 関数とほぼ同じであり、LO 関数の影響はまったく見られない。もちろん、ピークの数、仕込んだ 2 本がそのまま現れている。

一方、同じ薄膜を入射角 45° にして p 偏光で測定した場合のスペクトルを計算すると Figure 13 のようになる。

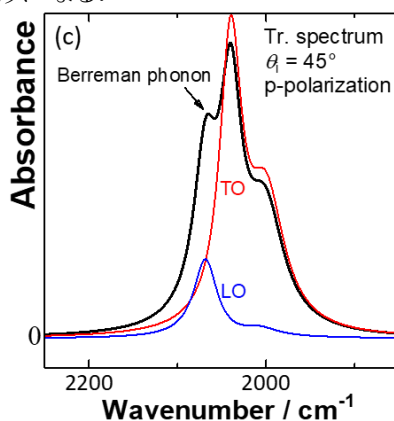


Figure 13. Calculated IR transmission spectrum with an angle of incidence of 45° .

p 偏光の電場の膜面に垂直な成分が測定に関わると、元の誘電率関数がピーク 2 本であるにもかかわらず、LO 関数の影響が明瞭に現れ

て、吸収スペクトルに 3 つのピークが出現する。これは **virtual mode** と呼ばれることもある[23]。これがまさに **Berreman 効果**の本質であり、バルク LO モードが「薄膜の p 偏光測定の際に限り」現れるメカニズムである。

すなわち Berreman 効果は、バルクの LO と TO に明確なピーク位置の差を与える強吸収状態であれば、生じる現象だということである。

なお、赤外領域では ω_{LO} と ω_{TO} は Lyddane-Sachs-Teller の関係式[25]が成り立つ式(12)。

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\epsilon_{r,0}}{\epsilon_{r,\infty}} \omega_{TO}^2 \quad (12)$$

高周波と静的誘電率に差が生じるのは、大きな双極子をもつ極性基があるときで、低温時に分子配向が起こりやすい時である[26]。つまり、 R_f 鎖のように大きな双極子が原因で SDA 構造を形成し、その中で高度に配向する場合、まさに Berreman 効果を通じて LO フォノンモードがスペクトルに顔を出す条件が整っているのである。

11. モルフォロジーとフォノンバンドの位置

ここまでは、誘電体の厚みが小さくなった薄膜までを述べた。この薄膜がちぎれて粒子状にばらばらになると、Berreman 効果のような膜の両面ではなく、粒子表面に現れる多重極子(表面ポラリトン)が主役になる。

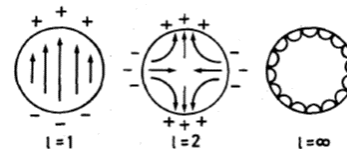


Figure 14. 粒子状の多重極子モード[27]

Figure 14 のように、表面モードは $l=1$ の双極子的なものから整数 l とともに多重極子化する。このモードは式(13)により定式化されている[25]。

$$\epsilon_r(\omega) = -\epsilon_m \frac{l+1}{l} \quad (13)$$

ここで、 ϵ_m は粒子を取り囲む部分の比誘電率である。 $l=1$ のときはとくに Fröhlich モードとして知られる[28,29]。

この関数は l を大きくすると収束し、その結果、粒子の表面モードは ω_F から ω_s の間にすべて収まり、その位置は Figure 10 に示す狭い範囲に集中する。大切なのは、この範囲がバルク LO モ

ードの ω_{LO} に比べて有意に小さいことである。これは、実測の赤外スペクトルに現れるフォノンモードを見て、その位置が計算または Berreman モードから把握できるバルク LO の位置より顕著に低ければ、モルフォロジーが連続膜ではなく粒子であると結論できることを意味する。

12. R_f 化合物の赤外フォノンバンド

さて、長い導入を経て、いよいよ R_f 化合物の赤外スペクトルに現れるフォノンバンドについて見てみよう。

Figure 15 にパーフルオロヘキサン(C_6F_{14})の赤外スペクトルの時間変化を示す。これは、Ge 板上に滴下した室温で液体の C_6F_{14} の揮発過程を attenuated total reflection (ATR)法で測定したものである[30]。

時間とともに揮発が進み、吸光度が下がっているのは当然として、完全に乾き切る直前にスペクトルの形状が大きく変化している(青)。初期段階ではほとんど見えていなかった 1255 cm^{-1} のバンドがメインピークに代わり、逆に 1200 cm^{-1} 近辺のバンドは非常に弱まっている。化合物として変化がなく、分子配向の変化等を考えてもこのスペクトル変化は説明できない。なお、この変化は鎖長を変えても同様の結果が得られる[30]。

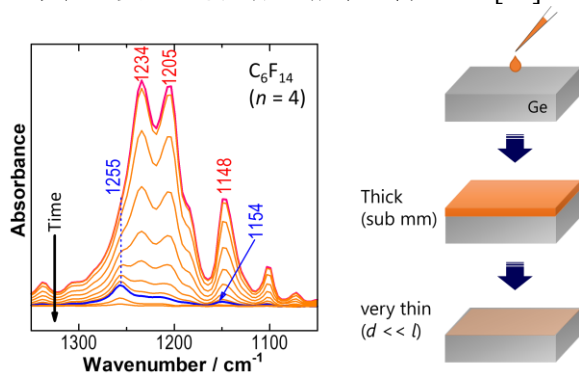


Figure 15. IR ATR spectra of C_6F_{14} with time.

ちなみにフォノンを引き起こさない弱吸収の化合物として、フッ素を含まない炭化水素であるヘキサンで同様の実験をしてみると、揮発過程で最後までスペクトルの形状に変化はなかった[30]。やはり、この変化は、赤外光の強吸収モードが関係するのである。ここで、10 節での virtual mode がピンとくる。

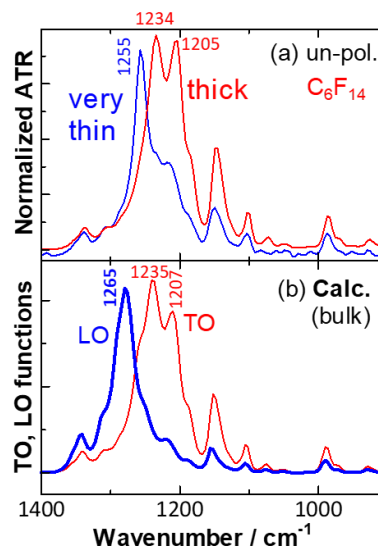


Figure 16. Comparison of (a) the IR spectra with (b) the calculated bulk-phonon spectra.

そこで、Figure 15 の赤外 ATR スペクトルを使って、Kramers-Kronig 解析[15]を通じて複素誘電率に変換した後、式(9)および(10)によって得たバルクの LO および TO スペクトルを Figure 16b に示す。

TO スペクトルは、液膜が厚い時のスペクトル (Figure 16a)をよく再現している。一方、LO スペクトルは、形こそ液膜が薄くなった時のスペクトル似ているが、ピーク位置が大きくずれていて、実測の方が顕著に低い波数位置にある。これは、11 節で述べた「粒子化」を示唆する。

もし、本当に粒子化していれば、偏光依存性が大きく失われるはずである。そこで、s 偏光で同様の測定を行った結果を Figure 17 に示す。

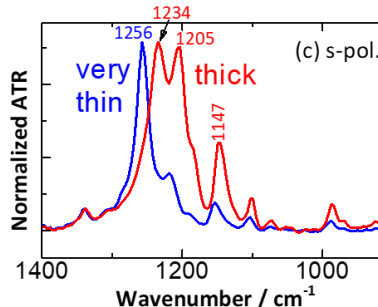


Figure 17. IR s-polarized spectra of C_6F_{14} .

これは、Figure 16b とほぼ同じ結果である。11 節での結論をここにルールとしてまとめると：

- 1) 平膜：バルク LO のスペクトルに似た Berreman モードが p 偏光でのみ観測される。

- 2) 微粒子:偏光によらずバルクLOに似た形のスペクトルが得られ, そのピーク位置はバルクLOより顕著に低い.

となるから, ここでの実験結果は 2)に該当する. このことから, Figure 15 のスペクトル変化は, 乾き切る直前に薄膜が微粒子化してモルフォロジーが大きく変化したことで, 表面フォノンのスペクトルが大きく変わったことを表すことがわかった.

これは, 炭化水素ではまったく現れない現象なので, R_f化合物のモルフォロジー変化とその定量を行ううえで, フォノンバンドが解析法として大いに利用できることを意味する.

13. まとめ

炭化水素の水素の代わりにフッ素は当たり前のように鎮座することができるが, 全フッ素化がもたらす物性や振動スペクトルの変化は, 想像以上に大きく, 炭化水素の考え方を根本的に改めねばならない. 物性の理解は, 一分子をマクロと厳密に区別し, 分子配向も考慮できる SDA理論によりめどがち, 有機フッ素の科学が, 炭化水素とは「別の科学」であることがわかった.

また, 振動分光も, 基準振動の概念から一変し, またフォノンを考慮に入れる必然性も示した. このことから, 有機フッ素化合物を量子化学計算で扱うには, 一分子近似は不適切であり, 分子集合系として, 双極子間相互作用を十分に考慮した計算が必要となる.

典型元素に残る大きな未解決問題である有機“フッ素”の科学によりやく着手できる道が見え始めたいま, 材料単独の性質だけでなく, 炭化水素との相互作用も視野に入れた研究により, 炭化水素との学理の統合もいずれ実現することだろう. この方向は, 社会問題化している残存性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants; POPs) [31]のやり玉に挙げられているパーフルオロアルキル物質 (Perfluoroalkyl substances; PFAS) [32-36]として問題視されている R_f化合物の, 体内蓄積や毒性の分子論にも道を開くだろう. 日本発で世界初の有機フッ素科学で, 世界規模での環境と産業の良好なバランスを実現することをめざした広範囲の科学者による取り組みが必要である.

参考文献

- London, F. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8–26.
- Winchell, L. J.; Ross, J. J.; Wells, M. J. M.; Fonoll, X.; Norton, J. W.; Bell, K. Y. *Water Environ Res* **2021**, *93*, 826–843.
- Hasegawa, T. *Chem. Rec.* **2017**, *17* (10), 903–917.
- Hasegawa, T. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *627*, 64–66.
- Hirakawa, S.; Takemura, T. Transitions and Phases of Polytetrafluoroethylene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, *8* (6), 635–641.
- Nakafuku, C.; Takemura, T. Crystal Structure of High Pressure Phase of Polytetrafluoroethylene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1975**, *14* (5), 599–602.
- Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Takagi, T.; Kanamori, T. *ChemPlusChem* **2014**, *79* (10), 1421–1425.
- Wakai, C.; Shimoaka, T.; Hasegawa, T. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (9), 2538–2543.
- Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Tanaka, Y.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (6), 834–836.
- Hasegawa, T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (16), 4112–4115.
- Hasegawa, T. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (12), 4385–4389.
- Hasegawa, T.; Shioya, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93* (9), 1127–1138.
- Ariga, K. Nanoarchitectonics for Analytical Science at Interfaces and with Supramolecular Nanostructures. *Anal. Sci.* **2021**, *37* (10), 1331–1348.
- Ariga, K. Don't Forget Langmuir-Blodgett Films 2020: Interfacial Nanoarchitectonics with Molecules, Materials, and Living Objects. *Langmuir* **2020**.
- Hasegawa, T. *Quantitative Infrared*

- Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter*; Springer: Tokyo, 2017.
16. Shimoaka, T.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T.; Hasegawa, T. Study of Perfluoroalkyl Chain-Specific Band Shift in Infrared Spectra on the Chain Length. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (44), 8425–8431.
 17. Minkin, V. I.; Osipov, O. A.; Zhdanov, Y. A. *Dipole Moments in Organic Chemistry*; Plenum Press: New York, 1970.
 18. Shimanouchi, T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I. **1972**.
 19. Liang, C. Y.; Krimm, S. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25* (3), 563–571.
 20. Berreman, D. W. *Phys. Rev.* **1963**, *130* (6), 2193–2198.
 21. Shanker, J.; Agrawal, G. G.; Singh, R. P. *Phil. Mag. B* **2006**, *39* (5), 405–411.
 22. Nakajima, S.; Toyozawa, Y.; Abe, R. *The Physics of Elementary Excitations*; Springer, 1980.
 23. Kliever, K. L.; Fuchs, R. *Phys. Rev.* **1966**, *150* (2), 573–588.
 24. Langerome, B.; Verseils, M.; Capitani, F.; Brubach, J.-B.; Amzallag, E.; Calandrini, E.; Creuze, J.; Roy, P. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (25), 15724–15728.
 25. Agranovich, V. M.; Mills, D. L. *Surface Polaritons*; North-Holland Publishing Company, 1982.
 26. Nagai, N.; Fukasawa, R. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388* (4–6), 479–482.
 27. 林真至. 微粒子の表面フォノンモードによる赤外吸収及びラマン散乱に関する研究. *Osaka University* **1984**.
 28. Fröhlich, H. *THEORY OF DIELECTRICS*; Oxford at the Clarendon Press, 1949.
 29. Mochizuki, S.; Ruppin, R. Substrate Effects on Infrared Absorption in Dielectric Microcrystals. *J. Phys.: Condens. Matter* **1991**, *3*, 10037–10041.
 30. Fukumi, A.; Shimoaka, T.; Shioya, N.; Nagai, N.; Hasegawa, T. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 044703.
 31. Lindstrom, A. B.; Strynar, M. J.; Libelo, E. L. Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (19), 7954–7961.
 32. Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; Voogt, P. de; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; Leeuwen, S. P. van. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integr. Environ. Asses.* **2011**, *7* (4), 513–541.
 33. Wang, Z.; DeWitt, J. C.; Higgins, C. P.; Cousins, I. T. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (5), 2508–2518.
 34. Wang, Z.; Buser, A. M.; Cousins, I. T.; Demattio, S.; Drost, W.; Johansson, O.; Ohno, K.; Patlewicz, G.; Richard, A. M.; Walker, G. W.; White, G. S.; Leinala, E. A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55* (23), 15575–15578.
 35. Fenton, S. E.; Ducatman, A.; Boobis, A.; DeWitt, J. C.; Lau, C.; Ng, C.; Smith, J. S.; Roberts, S. M. Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environ. Toxicol. Chem.* **2021**, *40* (3), 606–630.
 36. Bangma, J.; Guillette, T. C.; Bommarito, P. A.; Ng, C.; Reiner, J. L.; Lindstrom, A. B.; Strynar, M. J. Understanding the Dynamics of Physiological Changes, Protein Expression, and PFAS in Wildlife. *Environ. Int.* **2022**, *159*, 107037.