

1. 豊田理化学研究所における研究紹介

「研究テーマ」凝集体の遠紫外分光法の基礎と応用

「目的」私は減衰全反射 (Attenuated Total Reflection; ATR) を基本原理とする遠紫外分光法を開発し、通常の紫外スペクトルには吸収バンドを示さない水、アルカン、アルコールなどあらゆる分子の遠紫外スペクトルを凝集状態で測定できるようにした (Y. Ozaki, S. Kawata, Far- and Deep Ultraviolet Spectroscopy (2015))。これまでの研究は、大きく分けて (i) 遠紫外分光法を用いた有機分子、高分子の電子遷移と電子状態に関する研究、(ii) 遠紫外分光法の材料科学 (高分子、カーボンナノ材料、イオン液体など) への応用、(iii) 水、水溶液、表面吸着水の研究、(iv) 金属ナノ粒子修飾酸化チタンの電子状態と光触媒活性の研究、(v) 遠紫外・深紫外—プラズモン共鳴法の確立とその応用、に分けられる。

豊田理研では3年間で主に(i)の研究を発展させ、かつまとめることを目指す。(i)についてはこれまでスペクトル測定と量子化学計算を用いてアルカン、アルコール、ケトン、ナイロン、グラフェンなどの電子遷移、電子状態について詳細な研究を行ってきた。今後は実験データはかなりあるものの量子化学計算等の研究がまだ残っている、ベンゼン、シクロアルカン、カーボンナノチューブなどの研究をもとの共同研究者 (近大理工森澤勇介准教授) とともに行う予定である。単に電子遷移、電子状態の研究だけでなく、安定構造、分子間、分子内相互作用、分子間相互作用が分子の単結合骨格の価電子 (σ 電子) に与える影響などについて調べる。

「方法」最初はシクロヘキサンとメチル、ジメチルシクロヘキサンの遠紫外スペクトル測定、量子化学計算を行い、置換基数、置換位、二面角の違いによる電子遷移、電子状態、最安定構造、エネルギー準位などの変化を調べる。具体的には以下のように研究を進める。1) シクロヘキサン及びメチル、ジメチルシクロヘキサンのスペクトルと直鎖アルカン、枝分かれアルカンのスペクトルとの比較。2) 置換位(o-, m-, p-)及び二面角(cis-, trans-)の異なるジメチルシクロヘキサンのスペクトルの比較。3) Gaussian 09 を用いた構造最適化、振動計算、励起状態計算。4) シクロアルカンの遠紫外スペクトルの温度変化の測定による相転移の研究

置換位や二面角の違いによりエネルギーや、安定化構造、電子状態などがどのように異なるかを明らかにする。さらにこれまでの研究、ベンゼンの研究などとも合わせて遠紫外領域に観測される電子遷移についてより詳細な考察を行う。

「期待される成果」有機分子の電子状態、電子遷移、最安定構造、分子間、分子内相互作用などについて新しい知見が得られる可能性がある。例えば、シクロアルカン環に関しては、アキシアル位に置換基を持つ6員環は、エカトリアル位に持つ配座よりも不安定になるということが知られているが、これに対して確固たるその根拠を与えることができる可能性がある。温度変化の研究から分子間相互作用が分子の単結合骨格の価電子 (σ 電子) に与える影響 に関して新しい知見が得られる可能性がある。遠紫外分光法で σ 軌道の変化による

遷移の変化を観測した例は我々が行ったテトラデカンに関するものだけである。今回の研究はこれをさらに発展させるもので、新しい σ 電子化学を開拓する第一歩となる成果が期待できる。