

課題名 (タイトル) :

高分子低周波振動スペクトルの量子化学計算

利用者氏名 : 保科宏道, 大西絵里香, 鈴木晴, 尾崎幸洋

所属 : テラヘルツイメージング研究チーム

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

低波数ラマン分光法およびテラヘルツ分光法は、分子間振動や骨格振動等の分子間相互作用に関する情報を与えるため、高分子の構造や物性研究に極めて有効である。しかし低波数領域における振動ピークの帰属はまだ十分には行われていなかった。これら分光法によって高分子の分子間相互作用を解明するためには振動モードの帰属が必要不可欠である。本研究では高分子の低波数振動モードを明らかにすることで、低波数ラマン・テラヘルツ分光および量子化学計算を組み合わせた新たな研究法を確立することを目的とする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

昨年度に引き続き、ナイロン 6 の α 型結晶構造について分子断片化法を用いたテラヘルツ・低波数ラマン各スペクトルの量子化学計算を行った。プログラムには Gaussian09 を用いた。

本年度は結晶格子の対称性を考慮すべく α 型結晶に存在する 9 本鎖の結晶モデルのスペクトル計算を行った。計算の汎関数および基底関数は CAM-B3LYP/6-31+G** を用いた。分子鎖長はラメラ結晶の厚みに対応させた。さらに、このモデルについて CAM-B3LYP/6-31G** を用いて同様に計算を行い、計算スペクトルを比較した。

4 本鎖の分子モデルについて長さの異なる 4 種類の分子断片を作製し、それぞれの断片を用いて 4 種類の計算スペクトルを同計算レベルにて求めた。これらの結果より計算スペクトルにおける分子断片の長さ依存性について比較検討を行った。

さらに、ナイロン 6 の γ 型結晶構造についても同様に結晶の対称性を考慮した量子化学計算を行い、従来の α 型結晶における計算スペクトルとの比較を行った。

3. 結果

対称性を考慮したナイロン 6 の α 型結晶構造に

おける量子化学計算の結果、計算されたテラヘルツ・低波数ラマン各スペクトルは実験スペクトルと形状的に良い一致を示した。加えて、計算された遷移双極子モーメントおよびラマンテンソルから各スペクトルの偏光依存性について比較した結果、偏光依存性についても両スペクトルともに良い一致が見られた。低波数振動モードについて帰属を行った結果、室温でのテラヘルツスペクトルにおいて 350 cm^{-1} 付近に現れていたバンドは分子鎖の骨格振動に由来し、さらに $300\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ の領域に現れる各振動バンドはアミド基周辺の C-N 等の変角振動であることが示唆された。以上の CAM-B3LYP/6-31+G** を用いた計算スペクトルを CAM-B3LYP/6-31G** における計算スペクトルと比較した結果、前述の計算スペクトルが実験スペクトルの形状と比較的に良い一致を示していることが示唆された。

分子断片化法における断片長の依存性について比較検討した結果、テラヘルツスペクトルにおいて 250 cm^{-1} より高波数領域のバンド形状にやや違いが見られた。この結果は本研究における分子断片化法の有用性を評価する上で重要であり、さらに長い分子断片を用いた計算を試みる次第である。

γ 型結晶についてのスペクトル計算の結果、計算された低波数ラマンスペクトルにはそれほど大きな違いは見られなかったが、一方でテラヘルツスペクトルにおいてはバンド位置およびスペクトル形状に顕著な違いが確認された。これより、 α 型結晶と γ 型結晶での計算スペクトルを計算・比較することに成功した。

4. まとめ

結晶の対称性を考慮したナイロン 6 α 型結晶および γ 型結晶についてテラヘルツスペクトルおよび低波数ラマンスペクトルを計算することに成功した。 α 型の計算スペクトルと実験スペクトルを比較した結果、スペクトル形状・偏光依存性

共に良い一致が見られた。さらに低波数振動モードの帰属の結果、それぞれの波数域に応じて分子鎖全体の骨格振動や NHCO 分子間水素結合に関連する分子間振動等が現れることが明らかとなった。

5. 今後の計画・展望

これまでナイロン 6 の結晶構造について計算を行い、低波数振動モードの帰属に成功した。今後は分子断片化法を用いた量子化学計算をさらに他の高分子に適用し、高分子の高次構造と低波数スペクトルとの関連性についてさらなる詳細な解析を行うことを試みている。

平成 26 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

○Erika ONISHI¹, Shigeki YAMAMOTO², Harumi SATO³, Daitaro ISHIKAWA^{1,4}, Hiromichi HOSHINA⁵, Yusuke MORISAWA⁶ and Yukihiro Ozaki¹ (¹Kwansei Gakuin Univ., ²Osaka Univ., ³Kobe Univ., ⁴Tohoku Univ., ⁵RIKEN and ⁶Kinki Univ.), *International Symposium on Frontier of Terahertz Science, Contributed talk in English Session* (Okinawa 2014), The Best Presentation Award for Young Researchers 受賞

・大西絵里香・山本茂樹・佐藤春実・石川大太郎・保科宏道・森澤勇介・尾崎幸洋, 第 63 回高分子討論会, 口頭発表 3K03 (長崎 2014)