

プロジェクト番号：P-66

テラヘルツ分光による分子性結晶における低振動運動と分子間相互作用：極限的周波数分解によるアプローチ

[1] 組織

代表者：富永 圭介

(神戸大学分子フォトサイエンス研究センター)

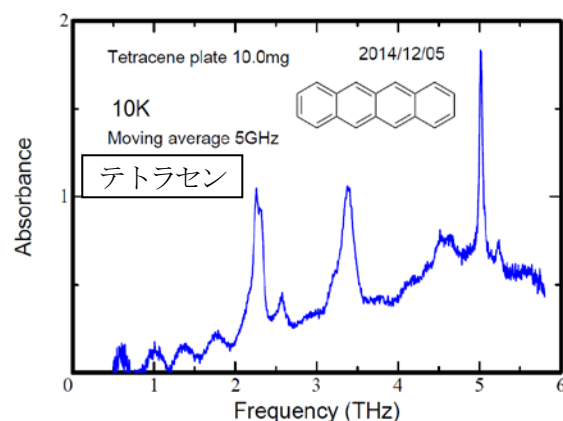
対応者：佐々木 哲朗

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

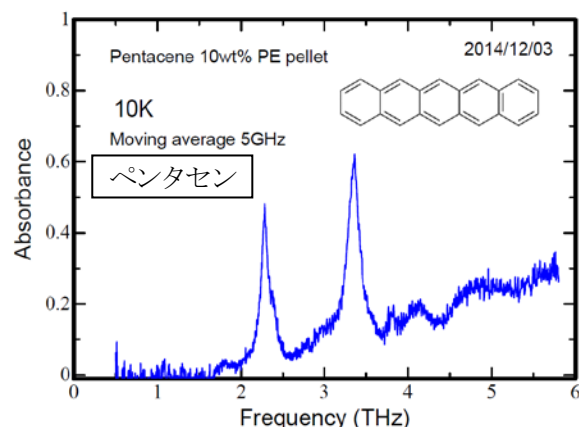
張峰 (神戸大学分子フォトサイエンス研究センター)

山本直樹 (神戸大学分子フォトサイエンス研究センター)



[2] 研究経過

分子性結晶の低振動スペクトルの測定とその解析は、薬剤の結晶多形の識別・管理にも代表されるように、近年ますますその重要性を増している。本プロジェクトでは、高分解テラヘルツ分光装置を用いて、極低温における芳香族系分子とその同位体置換した分子について、テラヘルツ帯 (30~150 cm⁻¹) のスペクトル測定を行う。観測したバンドに対して、その同定や同位体シフトを固体密度汎関数法 (solid-state density functional theory (DFT)) により計算し、低振動モードの性質や分子間相互作用の詳細に関する知見を得る。

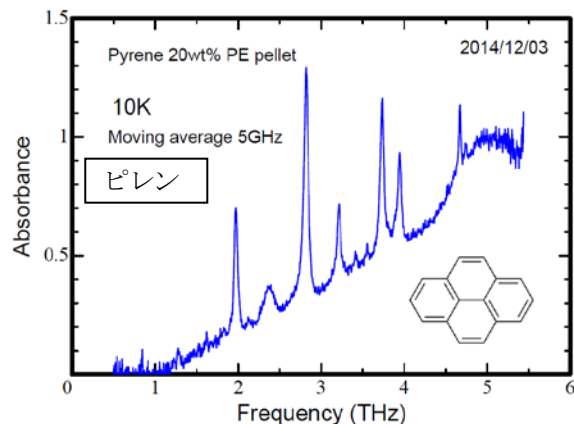


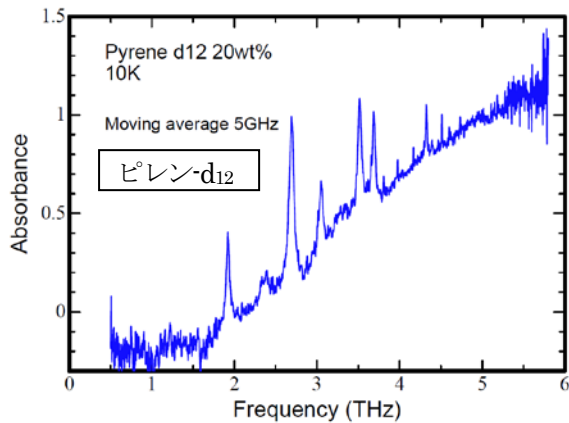
[3] 成果

(3-1) 研究成果

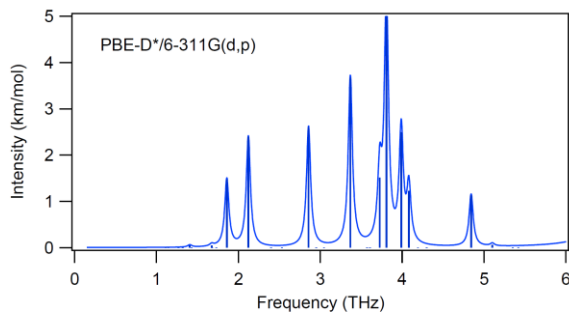
以下の試料について 10 K にて測定を行った。

1. 多環芳香族炭化水素：アントラセンのように、ヘテロ原子や置換基を含まない芳香環が縮合した炭化水素とその重水素置換体について、テラヘルツ帯のスペクトルの測定を極低温 (10 K) で行った。我々はすでに、アントラセンについて同様の測定を行い、テラヘルツ帯に観測されるバンドの同定、その同位体シフトの計算等を行い、各バンドに及ぼす分子間振動、ライブラーシオン、分子内振動の三つの寄与を定量的に決定し、また同位体シフトから分子内振動の寄与を求めることができることを示した。この研究をさらに展開するため、他の多環芳香族炭化水素の測定を行った。以下、スペクトルを示す。



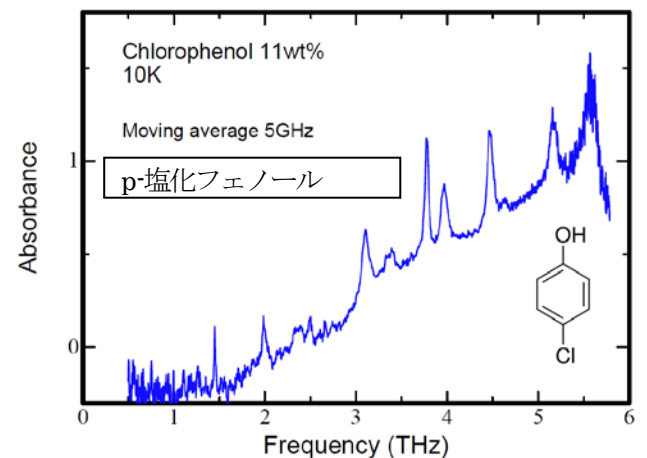
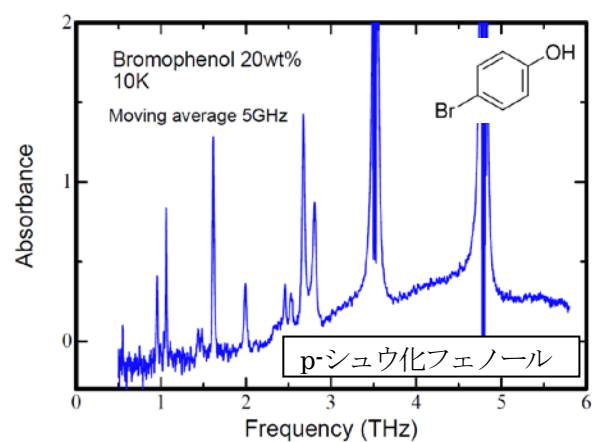
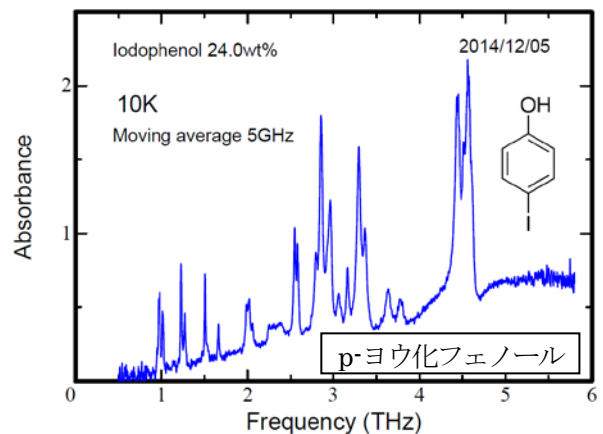


このほか、ペリレン、ペリレン-d₁₂、クリセン、クリセン-d₁₂等についても測定を行った。今後、これらのスペクトルの再測定を行い、スペクトル精度の向上、再現性の確認を行っていく。



また、ピレンについて量子化学計算を行った、これはCRYSTAL09を用いて計算を行った。汎関数としてPBE-D*を用いて、基底関数として6-311G(d, p)を使用した。実験結果と計算結果の一致はまずまずである。今後、他の汎関数や基底関数を用いて計算し、実験との一致について、検討する。さらに、我々はロンドン分散力を経験的に計算式に導入することにより相関場分裂 (correlation field splitting) の実験と計算の一致が格段によくなることを見出している。この点についても他の多環芳香族炭化水素について検討する。

2. ハロゲン化フェノール: ハロゲン化フェノールとハロゲン化安息香酸は、その構造が類似しているが、ハロゲンを変化させたときの融点の変化が大きく異なることから、分子間相互作用を調べる上で興味深い系と考え、測定を開始した。ハロゲン化安息香酸についてはすでに、我々は測定を行っているため、本年度はハロゲン化フェノールについておこなった。その結果を以下に示す。



(3-2) 波及効果と発展性など

今後、大型プロジェクトへの申請等を検討していきたい。

[4] 成果資料

なし。

氏 名：張峰

所 属：神戸大学分子フォトサイエンス研究センター

期 間：2014年12月2～4日

用務先：静岡大学電子工学研究所

用務内容：分子性結晶の極低温におけるテラヘルツスペクトル測定

主たる対応者：佐々木哲朗

氏 名：張峰

所 属：神戸大学分子フォトサイエンス研究センター

期 間：2015年1月14～16日

用務先：静岡大学電子工学研究所

用務内容：分子性結晶の極低温におけるテラヘルツスペクトル測定

主たる対応者：佐々木哲朗