

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

中赤外領域が分子内振動等の局所的な振動に対応しているのに対して、テラヘルツ帯は分子間振動に対応している。そのため、分子性結晶のテラヘルツ帯のスペクトルは結晶構造を敏感に反映し、X線回折と同様の、結晶構造に関する情報を与えることができる。そのため、分子性結晶のテラヘルツ帯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。しかし、分子間振動の詳細についてはその精密量子化学計算の困難さからあまり研究が進展していない。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 ($30 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$) 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

本研究では、(a)芳香族系分子と(b)水素結合性分子の二種類の分子系を測定している。芳香族系分子としては、芳香環を複数もつ、一連の多環芳香族系炭化水素の測定を行なった。これは、以前、佐々木グル

ープとの共同研究で測定したアントラセンのテラヘルツ帯の研究の発展系としてとらえている。以下、図1に測定した分子を示す。

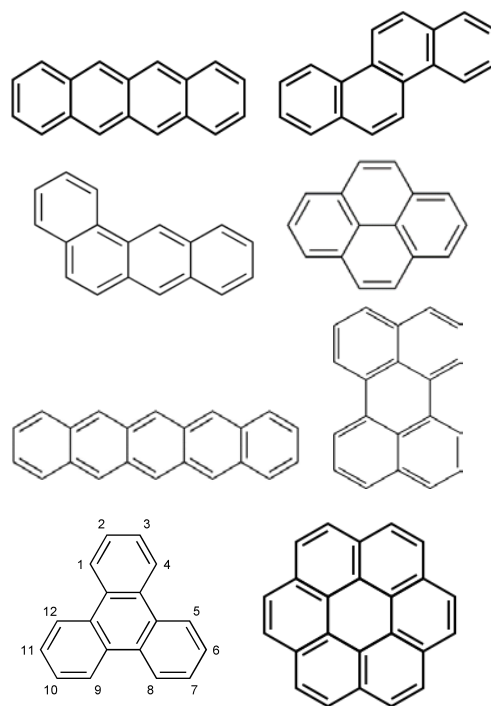


図1. 測定した多環芳香族系炭化水素。上段、左から、テトラセン、クリセン。2段目、左から、ベンズアントラセン、ピレン。3段目、左から、ペンタセン、ペリレン。下段、左からトリフェニレン、コロネン。

これらの分子に対して、10 K で測定した結果を図2に示す。赤、または黒で表示したスペクトルはH体のものであり、青は全てのH原子を重水素化したD体である。テトラセン、ベンズアントラセン、ペンタセンについてはD体が入手できなかった。H体とD体で重水素シフトが観測されている。分光装置の高分解能を示している。同位体シフトはバンドにより異なっており、基準振動モードにどのくらい水素原子の運動が含まれているかを示している。また、興味深いことに、対称性のよい分子 (テトラセン、ピレン、ペリレン) では、振動バンドがシャープであるが、対称性の低い分子 (クリセン、ベンズアン

トラセン) では極低温 (10 K) にもかかわらず、振動バンドの線幅が広い。これは、結晶内の不均一性を表していると考えられる。

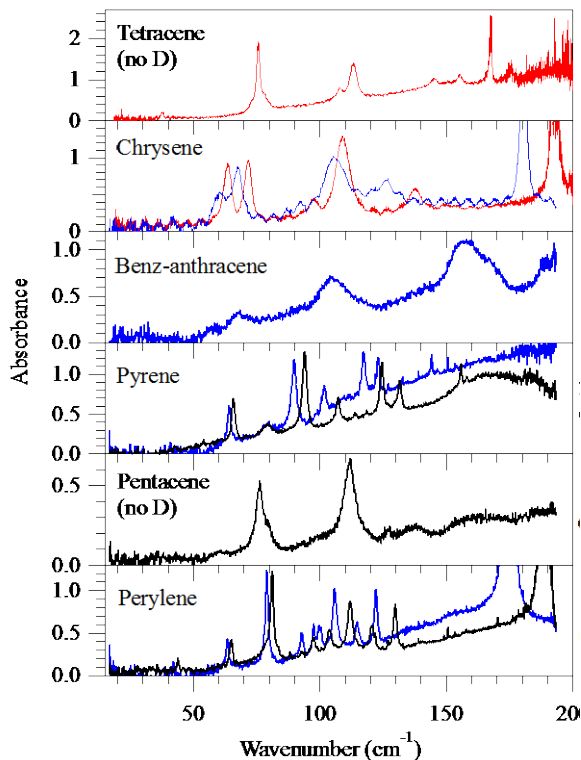


図2. 10 Kにおけるテラヘルツ帯のスペクトル。青線は重水素体のスペクトルを表す。赤または黒はH体である。

そこで、次に他の対称性の高い多環芳香族系炭化水素として、トリフェニレンとコロネン (図1に分子構造を示す) を選び、測定を行なった (図3)。予想通り、低温においてこれらの対称性の良い分子は非常にシャープな振動バンドを示した。結晶内における分子配置が均一であり、結晶構造に乱れがないことを示唆している。常温のスペクトルを低温のスペクトルと比較すると、低温のスペクトルが高波数側にシフトしていることがわかる。これは振動モードの非調和性を表している。偶然であるが、ともに4.5 THz付近にシャープなバンドを示す。しかし、その温度変化は大きく異なっており、
 トリフェニレン: 4.56 THz (常温) → 4.77 THz (10 K)
 その差: 4.4%
 であるのに対して、
 コロネン: 4.57 THz (常温) → 4.66 THz (10 K)
 その差: 1.9%
 である。これはコロネンのこの振動モードのほうがトリフェニレンのモードよりも非調和性が小さいことを示している。以前、アントラセンのテラヘルツ帯の振動モードの研究から、分子間振動のほうが分

子内振動よりも非調和性が大きいことを示した。テラヘルツ帯の振動バンドは、分子内振動と分子間振動の混ざったモードであり、その混ざり具合はモードによって異なるが、以上の観測結果から、トリフェニレンの4.5 THzの振動モードのほうが、コロネンのそれよりも非調和性が大きいことを示している。トリフェニレンのほうが分子量が小さいため、分子間振動が、コロネンよりも高い波数領域にある可能性があり、そのためこのような違いが観測され可能性がある。今後、この二つの分子については重水素体の測定や DFT 計算を行なってテラヘルツ帯の振動モードに関する理解を深める。

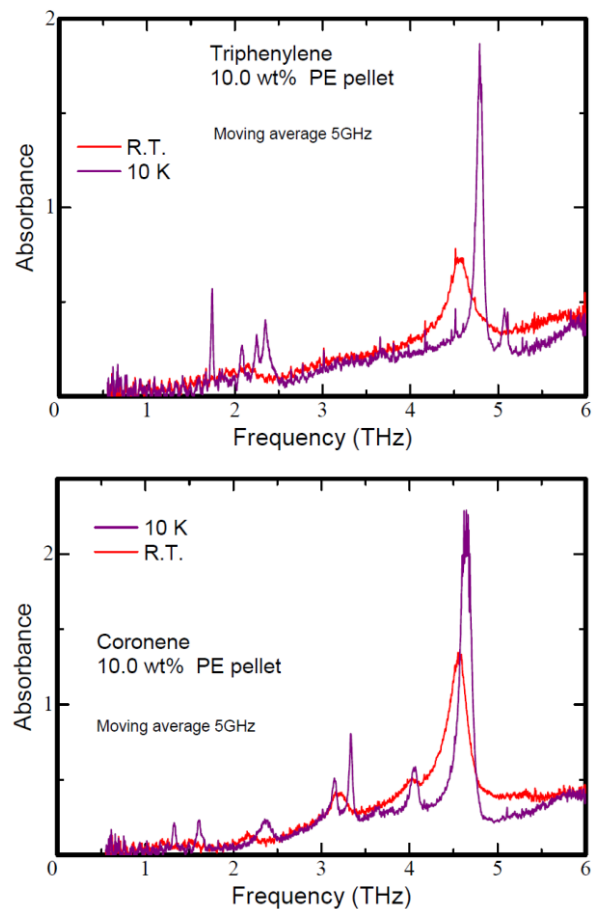


図3. 10 Kにおけるトリフェニレン (上) とコロネン (下) のテラヘルツ帯のスペクトル。赤線 (ブロードなスペクトル) は室温におけるスペクトル、シャープなスペクトルが10 Kにおけるスペクトル。

(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

出張報告

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：平成28年1月20日～22日
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究実施のため
主たる対応者：佐々木哲朗

氏名：富永圭介
所属：神戸大学分子フォトサイエンス研究センター
期間：平成28年1月20日～21日
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：共同研究実施のため
主たる対応者：佐々木哲朗