

様式2

平成28年度 生体医歯工学共同研究実施報告書

受理年月日	
受理番号	2045

平成29年3月31日

生体医歯工学共同研究拠点 研究所長会議 議長 殿

共同研究代表者

所属機関 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター

職 名 教授

氏 名 富永圭介 印

勤務先所在地 〒657-8501

神戸市灘区六甲台町1-1

電話番号 078-803-5684

FAX番号 078-803-5684

E-mailアドレス tominaga@kobe-u.ac.jp

下記により、共同研究の実施報告を致します。

記

研究題目	(和) アミノ酸等水素結合性分子のテラヘルツスペクトルの測定と計算 (英) Terahertz spectroscopy and theoretical calculation on hydrogen bonding molecules like amino acids.		
研究領域	1. 生体材料に関する基礎・応用研究 2. 生体工学に関する基礎・応用研究 3. 生体機能分子に関する基礎・応用研究 ④. 化学・電気・機械・材料工学の生体応用研究		
研究期間	平成 28 年 6 月 1 日 ~ 平成 29 年 3 月 31 日		
研究組織			
氏名	所属機関・部局等	職名	役割分担
富永圭介 張峰	神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター	教授 講師(研究機関 研究員)	研究全般 測定実験と理論 計算
佐々木哲朗	静岡大学電子工学研究所	特任教授	測定実験
所要経費			
旅費総額	研究・会議費総額	消耗品費総額	
95,650 円	0 円	103,680 円	
生体医歯工学共同研究拠点内対応教員	(共同研究をした教員名を記載) 佐々木哲朗特任教授(静岡大学電子工学研究所)		
共同研究継続の希望について	④ ・ 無	平成29年度研究費 総額(千円)	200 千円
		※継続を希望される場合記入してください	

研究成果

1. Purpose

THz radiation falls in the vibrational energy regime of non-covalent interactions. THz vibrational spectroscopy gives a direct access to the non-covalent interactions and allows to evaluate all the relevant properties of matter at the accuracy level of quantum mechanics. Theoretical interpretation of characterizations of normal modes play a central role in THz vibrational spectroscopy and in its promising application fields, e.g. molecular identification,¹ crystal structure determination,² and exploration of various dynamic processes mediated by low-frequency vibrations. We intend to achieve a comprehensive understanding of THz modes through an extensive examination of a broad spectrum of molecular systems by using THz vibrational spectroscopy and density functional theory.

2. Achievements

We have studied a variety of molecular systems, specifically, halogen substituted benzoic acids and phenols as prototypes for hydrogen bonding systems, polycyclic aromatic hydrocarbons for dispersion force systems, and a number of biomolecules such as saccharides and peptides. Figure 1 compares the experimental and simulation results in the example of three biomolecules; good agreements have been achieved. Further quantitative analyses will provide us concrete knowledge of the contributions of intermolecular and intramolecular vibrations to the simulated normal modes, which will serve as the fundamentals for future works with different purposes.

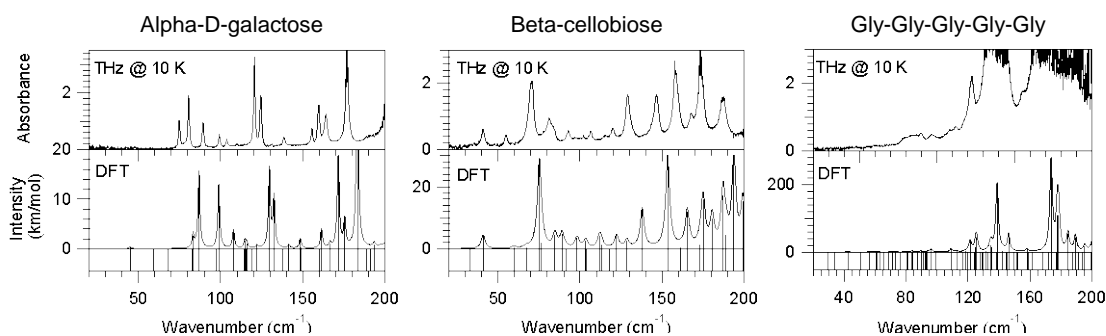


Figure 1 Comparison of THz spectra and simulated THz modes in three molecular crystalline systems. The THz spectra were recorded by a continuous-wave spectrometer at 10 K. DFT simulations were performed at the B3LYP-D*/6-31G(d,p) theoretical level. Lorentzian line shape with an arbitrary band width are convolved to THz modes for visualization.

3. Reference

1. F. Zhang, H.-W. Wang, K. Tominaga, M. Hayashi, T. Hasunuma and A. Kondo, *Chem. Asian J.*, 2017, 12, 324-331.
2. F. Zhang, H.-W. Wang, K. Tominaga, M. Hayashi, S. Lee and T. Nishino, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 4671-4676..

以下、日本語で補足説明をつける。

アミノ酸や水素結合性分子、芳香族系分子等の分子性結晶のテラヘルツ帯のスペクトル測定（常温と10K）とそれに対する量子化学計算を行い、テラヘルツ帯の振動モードの同定等を行った。特筆すべき点について述べる。

1. ジフルニサルの構造異性体の解明。ジフルニサルは非ステロイド抗炎症剤であり、結晶多形を示すことで知られている。異なる溶媒がから結晶系 I 型と III 型を合成し、常温と 10K で測定を行ったところ、III 型は 10K において通常の分子性結晶と同じく、シャープなバンドを示したが、I 型は 10K でもブロードなバンドを示した。これは、I 型にはベンゼン環上のフッ素原子が二通りの位置を示すことができ、単位格子に 2 この分子がはいるため、全部で 4 通りの異性体が考えられる。この 4 通りの異性体のスペクトルを計算し、それらを全て平均化することにより、実験で得られたブロードなスペクトルを再現することができた。これは、テラヘルツ分光が異なる結晶構造の分布について調べることができる良い方法であることを示していると言える。
2. (グリシン)₅のテラヘルツ分光。ポリペプチドである、(グリシン)₅のテラヘルツ分光と量子化学計算を行った。計算から分子内振動と分子間振動を分離したところ、分子内振動では、分子全体が波を打っているような運動がいくつか観測された。また、赤外活性の強いモードでは、電荷を帯びた側鎖が大きく動く振動モードであることが分かった。

使用した設備・資料・試料等	連続波 GaP テラヘルツ分光スペクトル測定装置 液体ヘリウム×2回
本研究成果に関連する論文発表状況	
国際学会における招待講演 “Terahertz Spectroscopy on the Condensed Matter”, Mariko Nakatsuka, Takafumi Nara, Masaki Okuda, Naoki Yamamoto, Feng Zhang, Kaoru Ohta, Hideaki Shirota, Shinji Saito, Michitoshi Hayashi, Houn-Wei Wang, Tetsuo Sasaki and <u>K. Tominaga</u> , <i>1st Philippines-Japan Terahertz Research Workshop</i> , De La Salle University, Philippines, 21-22, February (2017).	