

粉末安息香酸二量体の 温度依存テラヘルツ帯振動スペクトルの解釈

○高橋まさえ、川添良幸、石川陽一、伊藤弘昌
東北大金研、理研仙台

【序】近年のテラヘルツ (THz) 帯振動吸収スペクトル測定技術の進歩により、固体有機分子の振動吸収スペクトルの波数領域は、高い精度をもって結晶格子や分子間振動の領域をカバーしている。一方で、計算機パワーの向上と有効な計算プログラムの開発により、非経験的分子軌道計算や周期性、非調和性を考慮した密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた THz 帯スペクトルのピーク同定は、著しく信頼性を増した。結晶内環境における分子間相互作用や集団核運動などが、同定された振動モードから明らかにされつつある。極最近、安息香酸結晶の 10K における time-domain THz スペクトルが周期性をとりこんだ計算方法により再現された。しかしながら、いくつかの低波数の振動モードについて、未だ曖昧な点が残されている。

安息香酸は結晶中で 2 つの水素結合を介して中心対称二量体を形成し、層状構造をしている。この二量体はほぼ平面で C-CO₂H 結合まわりに 5°ねじれている。また、結晶構造から、この二量体は、約 3.5 Å 離れて接触する CH...O を通して層内で弱い水素結合相互作用をしていることが示唆されている (図 1)。振動吸収スペクトルの中でも特に THz 領域は、しばしば顕著な温度依存性を示す。ここで、室温のスペクトルは、分子内振動モードを反映している [1,2]。本研究では、弱い水素結合ネットワークを形成する結晶における分子間相互作用および集団核運動をモニターするためのベンチマークモデルとして粉末安息香酸の温度依存 THz 帯振動スペクトルの明瞭な解釈を行った[3]。

【方法】THz 帯振動スペクトルは、0.5 cm⁻¹ の分解能で 4 K および室温で測定を行った。スペクトルの同定には、MP2 法、三種類の汎関数 (PBE, B3LYP, MPWB1K) を使った DFT 計算、非調和ポテンシャルを考慮した計算などの分子の計算と、DFT ベースの平面波近似関数を用いた結晶の計算を行い、詳細に検討した。

【結果と議論】図 2 に測定した安息香酸の 4 K および室温での THz スペクトルを示す。室温では 3 本 (A~C)、4 K では 8 本 (a~h) のピークが観測された。詳細な温度変化スペクトルから A、B、C はそれぞれ c、e、h に対応する。

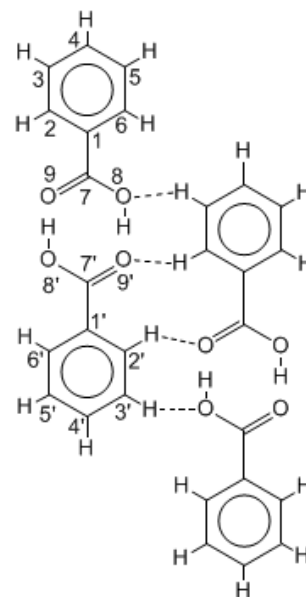


図 1. 層内の弱い水素結合 (---) で結合した安息香酸四量体

図3に種々の方法で計算した安息香酸二量体の THz スペクトルを示す。MP2 法でのみ、結晶構造解析の結果と同様に僅かに平面構造からずれた最適化構造が得られ、また、室温で観測されたピーク C が再現された。この結果から、A、B、C はそれぞれ、歯車運動、Ph-CO₂H ねじれ運動、Ph-CO₂H 折れ曲がり運動と同定された。層内四量体形成、結晶形成、非調和性を考慮し、また、低温におけるスペクトルの形状を検討した結果、低温で新たに現れたピーク a, b は二量体間並進運動、d は Ph-CO₂H ねじれ運動、f, g は単量体間並進運動と同定された。スペクトルの形状の検討は、今回の高分解能スペクトル測定によりはじめて可能となった。

【結論】粉末安息香酸の温度依存 THz 帯振動スペクトルの同定は、非経験的分子軌道計算、種々の汎関数を用いた DFT 計算、非調和性や周期性を考慮した計算等を行うことで矛盾なく解釈された。単位胞内では考慮されていない層内の局所的な二量体間の弱い水素結合相互作用の効果は層内四量体を調べることで明らかにした。室温のスペクトルは二量体の振動モードを示し、低温では、二量体間の弱い水素結合による四量体形成や水素結合ネットワーク結晶の形成を示していると仮定することで、観測されたスペクトルが矛盾なく説明された。

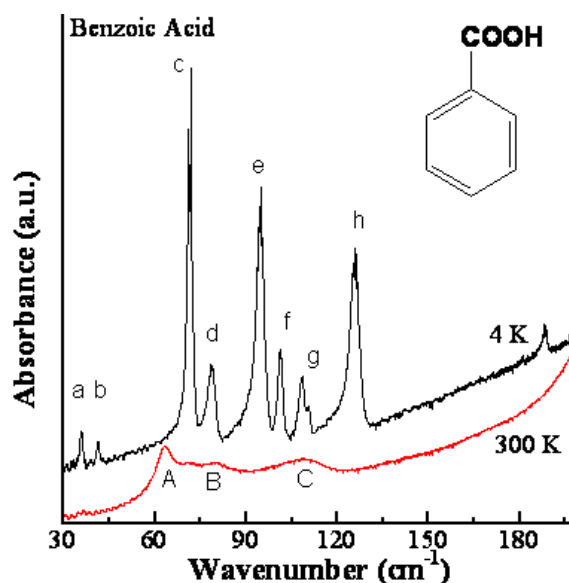


図2. 安息香酸の温度依存 THz スペクトル

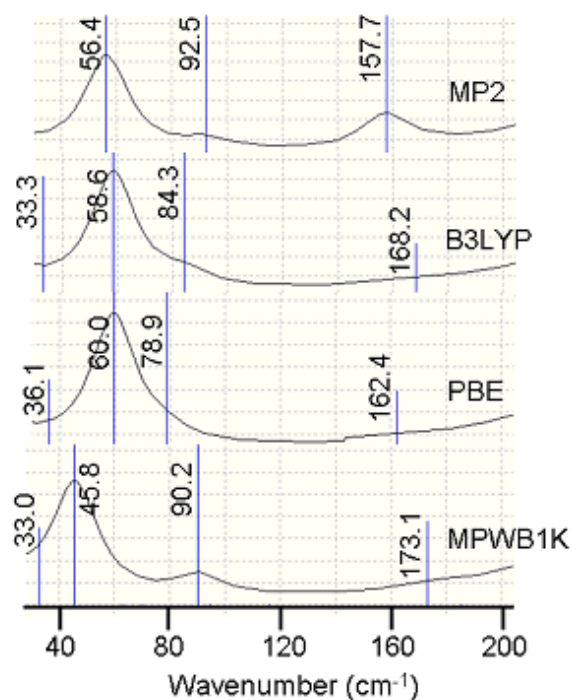


図3. 計算された THz 帯振動スペクトル (半値幅 10 cm^{-1} , 基底関数 6-311++G(d,p))

参考文献：1. M. Takahashi, Y. Ishikawa, J. Nishizawa, and H. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 401, 475-482.

2. M. Takahashi, Y. Kawazoe, Y. Ishikawa, and H. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 371-377.

3. M. Takahashi, Y. Kawazoe, Y. Ishikawa, and H. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 479, 211-217.

謝辞：本研究の一部は資生堂女性研究者サイエンスグラントの補助により行われた。