

パルミチン酸カリウム塩の全自由度を含む分子動力学計算

(所属なし) ○石岡 努

【序】パルミチン酸カリウム塩は室温から 6 4 3 K までに 8 個の相転移点を持つことが 99%以上の純度を持つ試料に対する熱研究により明らかとされているが¹、その高次構造の検討は純度の低い試料についてしか行われておらず、相転移点の数や転移温度も上記の熱研究のものとは一致していない²。一般に金属石鹸では単結晶の作製が極めて困難で最新の X 線研究 (ab initio) が待たれている。本研究では高次構造を最低温相の三斜晶 B 型結晶³に固定し、主に分子鎖の配向、運動性を 3 0 0, 4 0 0, 5 0 0 K について分子動力学計算を行い検討をした。

【分子動力学計算】

本計算では結晶中の分子の並進、回転、振動の全自由度を扱った⁴。原子 i に働く分子内、分子間力を考慮した。分子内力は振動の内部座標を B 行列を用いることにより求め、分子間力はバッキングムタイプのファンデアワールス力およびクーロン力を求めた。分子間、分子内力の和より分子に働く力の和を得、位置と速度の初期値を与えることによりニュートンの式を 0.244fs ごとに modified Verlet アルゴリズムにより逐次解いた。計算は京大化研 Facom M380Q および富山大 IBM RS/6000-580 コンピューターにより行った。得られた系内の全ての原子の時間軌跡の和より求めた x, y, z 方向の双極子モーメントを 8psec の時間に対してフーリエ変換することにより赤外スペクトルの各成分を得た。

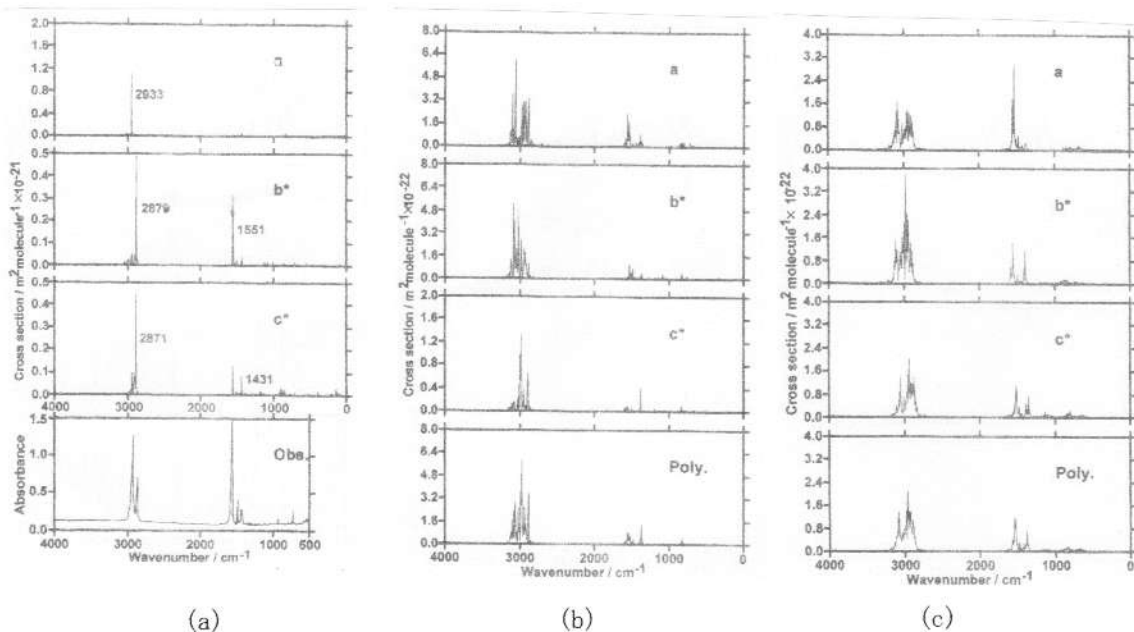


図 1. シミュレートされたパルミチン酸カリウム塩の赤外スペクトル (a) 300K, (b) 400K, (c) 500K.

図 1(a)に 300Kにおける 0–4000 cm^{-1} 領域での偏光シミュレーションスペクトルと実測スペクトルを示す。上から a 偏光、b*偏光、c*偏光、実測値に対応する。a 偏光では分子鎖軸、分子面に垂直な遷移双極子モーメントをもつメチレン基の逆対称伸縮振動が 2933 cm^{-1} に認められる。b*偏光では分子鎖に垂直で分子面に平行なメチレン基の対称伸縮振動が 2879 cm^{-1} に、そしてカルボキシレート基の逆対称伸縮振動が 1551 cm^{-1} に現れた。また、c*偏光では分子鎖軸に平行なメチル基の対称伸縮振動が 2871 cm^{-1} に、カルボキレート基の対称伸縮が 1431 cm^{-1} に認められる。一番下に示した実測スペクトルともよく一致し、結晶構造と矛盾無くシミュレートされ、本計算で用いたポテンシャルは妥当であるといえる。700–1400 cm^{-1} 領域はアルキル鎖のコンホメーション変化に敏感なメチレンプログレッション領域であり、a 偏光ではメチレン基の横ゆれが 716–1043 cm^{-1} に認められる。c*偏光ではメチレン基の縦ゆれ 1181–1410 cm^{-1} に、メチル基の横ゆれが 917 cm^{-1} に現れた。実測と計算の振動数はよく一致したが強度については改善の余地がある。図 1(b)は 400K (相 II) における 0–4000 cm^{-1} 領域での計算スペクトルである。300K に比べ C–H 伸縮領域でバンドの分裂が生じる。これはメチレン鎖のコンホメーションの乱れを示している。またカルボキシレート基の逆対称伸縮振動が a, b*, c*偏光で見られ、カルボキシレート基の配向の乱れが起こっていることが判る。700–1400 cm^{-1} のプログレッション領域は 300K と比べて強度が 1/20 に弱くなっている。これは分子鎖の配向の乱れから遷移双極子モーメントが打ち消しあうためと考えられる。また、実測スペクトルのバンドは、相 II に転移するとアルキル鎖の部分融解からメチレン基の配向の乱れが起こるためプログレッション領域のバンドのピーク高が低く、ブロードになるという結果に一致する。次に 500K (相 V) におけるシミュレーションスペクトルを図 1(c)に示す。アルキル鎖部分、カルボキシレート基部分のバンドが各偏光に現れ、構造がアイソトロピックに近いことが判る。700–1400 cm^{-1} 領域を拡大するとピーク高は 400K と比べて約 1/2.5、300K と比べて約 1/50 になっており、1400 cm^{-1} 付近のメチレン縦ゆれ以外は明確に帰属できなかった。

偏光スペクトルの温度変化のほかにアルキル鎖の ab 面に対する傾きを表すティルト角、コーオペレイティブティルト角等を求めた。

【謝辞】赤外スペクトルのシミュレーションに御助力頂きました元京大化研 林宗市先生に厚く感謝いたします。

【文献】 1. A. Cingolani, G. Spinolo, M. Sanesi, and P. Franzosini, *Z. Naturforsch. A*35, 757 (1980). 2. B. Gallot and A. Skoulios, *Kolloid-Z. Polym.* 209, 164 (1966). 3. P. B. Gallot and A. Skoulios, *Kolloid Z. Z. Polym.* 210, 143 (1966). 4. T. Ishioka, S. Murotani, I. Kanesaka, and S. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, 103, 1999 (1995).