

2P058

量子化学計算によるアルキルベンゼンガラスの局所安定構造の検討： アルキル基とフェニル基の分子間相互作用

(学習院大・理) ○大森規央、森山遼、仲山英之、石井菊次郎

Locally stable molecular conformations of alkylbenzene glasses studied by quantum chemical calculations :
Intermolecular interactions between alkyl group and phenyl group

(Gakushuin Univ.) ○Kio Omori, Ryo Moriyama, Hideyuki Nakayama, and Kikujiro Ishii

1. 序論

低温の金属基板への蒸着により作成したアルキルベンゼン系化合物のガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う構造緩和過程が蒸着温度 T_d に大きく依存することが明らかになっている [1]。これは乱れた構造内での局所的分子配置と関係があると考えられ、こうした微視的な構造を理解することは蒸着アモルファス物質が使われる有機 EL などの実用分野でも重要である。私たちは量子化学計算とラマンスペクトルを用いて、蒸着ガラスの局所安定構造について検討している。今回、化学反応経路自動探索法 GRRM [2] の分子集合体の安定構造探索における有効性を見ることも兼ね、計算コストの小さい分子トルエンに着目した。トルエンの二量体の安定構造を GRRM プログラムで調べ、振動状態を量子化学計算し、実測の蒸着ガラスのラマンスペクトルと比較した。その中でも特にトルエンのメチル基の対称変角振動の振動数に着目し、二量体の安定構造におけるアルキル基とフェニル基の相互作用及び、蒸着ガラス内での局所安定構造について考察する。

2. 量子化学計算

Gaussian 09 搭載の HPC-5000 のワークステーションで、GRRM [2] を使い、計算レベル MP2/6-31G でトルエンの二量体の安定構造を探索した。探索の効率化のため IADDf 法 [3] を使い、トルエンの分子構造を保つため、結合条件探索法で結合距離に制限を設けた。GRRM の計算で得られたいくつかの安定構造について、Gaussian 03 または 09 を使い、計算レベル MP2/6-311++G(d,p) で Counter poise 法による BSSE 補正をして、安定化エネルギーと振動数の計算をした。

3. ラマンスペクトルの測定

真空度 10^{-7} Pa 程度の真空チェンバー内で低温に保った金属基板 (Au メッキした Cu ブロック) に試料を蒸着し、厚さ約 10 μm のガラス状態の試料膜を作成した。蒸着膜作成後、基板の温度を 0.28 K/min で昇温し、Ar⁺レーザー (514.4 nm, 30 mW) の光を用いてラマン測定を行った。測定は蒸着温度 T_d をガラス転移温度 T_g 以下で様々に変えた試料を用いて行った [1]。

4. 結果と考察

GRRM の計算により 23 種の安定なトルエンの二量体構造が得られた。Fig.1 の構造が最も安定で、安定化エネルギーは 21.3 kJ/mol と求まった。Fig. 1 と類似した分子配置は異なる計算法においても二量体の安定構造の一つとして知られている [4,5,6]。Fig. 1 の構造においてフェニル基の面と他方の分子のフェニル基に近いメチル基の H との距離は 2.60 Å と、一般的な CCH_3/π の平均距離 2.75 ± 0.10 Å よりも短く [7]、メチル基とフェニル基の相互作用する構造、即ち CH/π の水素結合が形成されていると考えられる。ただし、ここでは CH 間の距離が単量体よりも 0.0005 Å 小さく、後に述べる CH_3 対称変角振動が計算結果では高波数側にシフトしていることが注目される。なお、このメチル基とフェニル基の相互作用する構造は、安定な結晶相においても類似した構造が観測されている [8,9]。

Fig. 2 は計算で得られたモノマーと Fig. 1 のダイマー構造のラマンスペクトル、及び $T_d = 78.1$ K 試料の蒸着直後の実測のラマンスペクトルである。フェニル基の面外変角振動(緑矢印)の強度を除けば全体として定性的には一致している。DFT 計算(B3LYP/6-311++G(d,p))ではこの振動のラマン強度は小さかったため、MP2 計算固有の問題ではないかと考えられる。モノマーとダイマーの振動数を比べると $0.5 \text{ cm}^{-1} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ 程度の違いがある振動数がいくつか見られた。その中でもメチル基とフェニル基の相互作用による振動数への影響を調べるために、メチル基の対称変角振動(青矢印)の振動数に着目すると、モノマーは 1421.76 cm^{-1} 、ダイマーは 1422.40 cm^{-1} であった。この振動は実験で測定した蒸着ガラスのラマンスペクトルでは、 1379 cm^{-1} 付近のピークに対応した。測定した 1379 cm^{-1} 付近のピークをガウス関数でフィッティングし、その中心位置を求めた。

Fig. 3 は、そのピークの中心位置を温度に対してプロットしたもので、蒸着温度ごとに異なる色で示した。Fig. 2 に見られるような薄膜試料内での光干渉によるベースラインの波打ちの影響で、中心位置にばらつきがある。光干渉測定により得られた各試料のガラス転移温度 T_g 、構造緩和開始温度 T_r を Fig. 3 中の矢印に示したが、それらの境界での中心位置の変化は明確ではない。 $T_d = 94.7$ K の試料は全体的に高波数に寄っているが、これは前述のベースラインの影響と考えられ、高密度ガラス、低密度ガラス [1] による違い、即ち振動の蒸着温度依存性はないと考える。しかし、いずれの試料も昇温による緩和の進行に伴い、中心位置が徐々に高波数側にシフトしているのが確認できる。このことから、トルエンの蒸着ガラスや過冷却液体が緩和する際には、局所安定構造として形成された CH/π 結合の構造は高密度ガラス、低密度ガラスを問わず、同じ変化をしていると考えられる。

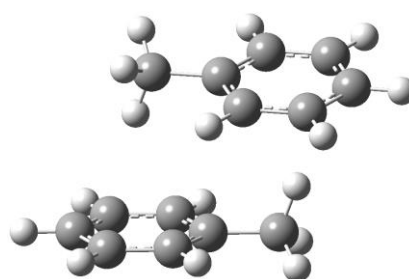


Fig. 1 計算したトルエン二量体の最安定構造

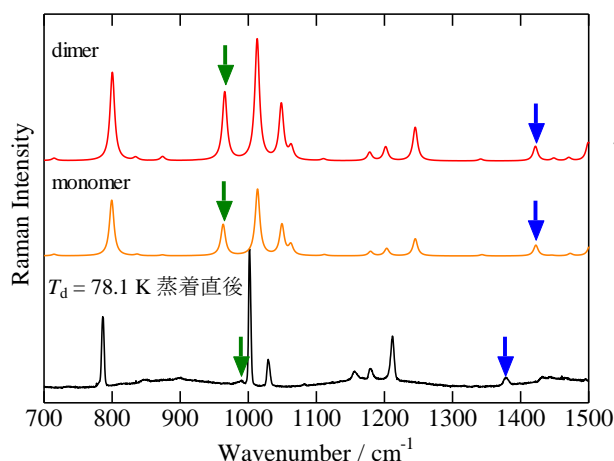


Fig. 2 計算と測定のラマンスペクトル
計算強度は熱励起補正 (78 K) を施した

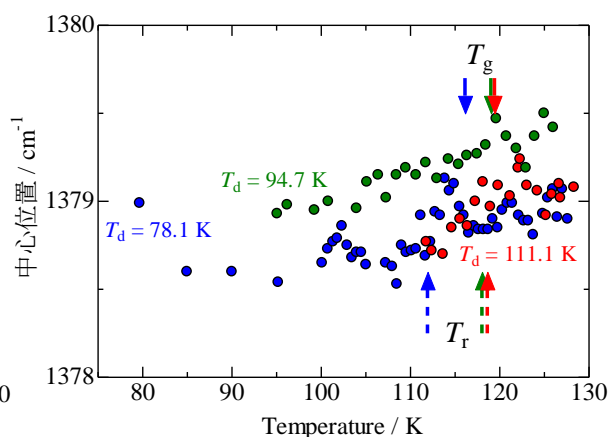


Fig. 3 トルエン蒸着ガラスの CH_3 基の対称変角振動の振動数の蒸着温度及び昇温依存性

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, and Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 1240. [2] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277; S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5742; K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8933. [3] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 4527. [4] F.L. Gervasio, R. Chelli, P. Procacci, V. Schettino, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 2945. [5] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarui, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 144323. [6] T.M. Di Palma, A. Bende, A. Borghese, *Chem. Phys. Lett.* **495** (2010) 17. [7] O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6049. [8] M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme, *J. Chem. Phys.* **74** (1977) 68. [9] D. Andre, R. Fourme, *J. Mol. Str.* **81** (1982) 253.