

令和元年6月5日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17860

研究課題名(和文) 分子断片化法による結晶性高分子の低波数振動モードの帰属と高次構造解析

研究課題名(英文) Assignments of Low-Frequency Vibrational Modes of Crystalline Polymers by Using a Fragment Method and Analysis of the Higher-Order Structures

研究代表者

山本 茂樹 (Yamamoto, Shigeki)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：60552784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性ポリマーの高次構造を解析することは、ポリマーの物性と機能の解明に関連して重要である。低波数振動スペクトルはポリマー高次構造に鋭敏であり、その簡便な分析法となりうるが、そのピーク帰属は不確かであった。本研究においては、低波数顕微ラマン装置を開発し、さらに独自の量子力学計算をピーク帰属に適用することで、代表的なポリアミドであるナイロン6の低波数振動ピークを帰属することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶性ポリマー、特に繊維素材として使用されることの多いナイロン6の低波数振動モードを、独自の量子力学計算に基づいて帰属できたことは、世界的に見て新しく、重要な成果である。ナイロン6の低波数振動ピークの強度はナイロン6結晶の面間隔と相関するが、その原因をピーク帰属に基づいて推測することができた。今後、低波数振動分光を、結晶性ポリマーの高次構造を解析する簡便な分析手法として使用する際に、今回得られた帰属は必須の情報となるであろう。

研究成果の概要(英文)：It is important to analyze the higher-order structures of crystalline polymers in relation to their structures and functions. The low-frequency vibrational spectroscopies are sensitive to the polymer structures and can be simple analytical methods of them. However, the low-frequency modes haven't been fully assigned yet. Here, we successfully developed a low-frequency Raman spectrometer and achieved the assignments of the low-frequency modes of nylon 6, a typical crystalline polyamide, by applying a fragment-based DFT calculation to the spectral interpretation.

研究分野：振動分光

キーワード：高分子構造 スペクトル分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリエステルやポリアミドなど結晶性ポリマーは高い機能性(強度, 融点, ガスバリア性など)を示す材料である。結晶性高分子の格子間隔や骨格の歪みなどの高次構造は, 高分子鎖間の水素結合や立体反発と深く関係し, ポリマーの物性 機能に影響を与える重要な構造単位であり, その分析は研究開発において必須である。結晶性ポリマーの高次構造の測定には, 通常 X 線回折法が使用されるが, 実験室レベルの一般的な装置であれば mm スケールの大きな試料を必要とし, 価格が高いという欠点がある。簡便で微小試料へ適用できる高次構造分析法の開発が期待されている。

低波数ラマン散乱および遠赤外吸収分光などの低波数振動分光は, 骨格振動や分子間振動などの非局在化した分子振動を測定し, 結晶性高分子の高次構造を鋭敏に反映してピークシフトや強度の変化を示す。近年テラヘルツタイムドメイン分光が, ポリマー高次構造の測定へ適用され始めている。さらに, これら分光法は顕微測定によって μm スケールの試料を測定可能である。以上から, 低波数振動分光は結晶性高分子の高次構造の簡便な分析法となりうると期待される。しかし, 結晶性高分子の低波数振動モードの帰属には不明な点が多く, スペクトルと高次構造との相関関係もよく分かっていない。ピーク帰属を確かなものとし, その上で高次構造変化とスペクトル変化との相関を明らかとする必要がある。

結晶性ポリマーの低波数振動モードのピーク帰属はこれまで, 他のポリマーとの比較による経験的なものか, 実験スペクトルへの力場のフィッティングを含んだ基準振動解析による半経験的方法によるものであり, 不確かな部分が多い。電子軌道間の相互作用をより良く考慮できる量子力学スペクトル計算に基づく, 確かな低波数振動モードの帰属が待望されている。しかしポリマーの量子力学スペクトル計算は, その計算コストの大きさから依然難しく, これまで実測の低波数スペクトルを再現できる計算は行われていなかった。

2. 研究の目的

結晶性ポリマーの格子間隔やポリマー骨格の歪みなどの高次構造を解析することは, ポリマーの物性, 機能の解明に関連して重要である。低波数振動スペクトルは高次構造に鋭敏であり, その簡便な分析法となりうる。しかし既存の低波数振動モードの帰属は不確かであった。本研究においては, 一連の結晶性ポリエステル, ポリアミド, ポリエチレンについて, 低波数ラマン散乱および遠赤外吸収スペクトルの双方を測定し, それぞれを分子断片化法による量子計算スペクトルと比較することで, 低波数振動モードの高精度な一般的ピーク帰属を達成する。さらに *ab initio* 分子動力学と分子断片化法を組み合わせ, 低波数振動スペクトルの温度依存性と高次構造との相関関係を明らかとする。もって低波数振動分光を用いた結晶性ポリマーの高次構造解析法を確立する。

3. 研究の方法

低波数ラマン装置を開発し, 結晶性ポリマーの延伸試料を作製し, 極低波数ラマンおよび遠赤外スペクトルを偏光測定する。分子断片化法によるスペクトル計算を正確に行うための準備として, 低波数振動モードの非局在性を理論計算により検討し, 量子計算の際に考慮すべき分子長さを明らかとする。分子断片化法による低波数振動スペクトルの量子力学計算を行い, 実験スペクトルと比較することで, ピーク帰属を行う。帰属を高分子間で比較し, 一般的な低波数振動モードの帰属を達成する。*ab initio* 分子動力学と分子断片化法により, 実験スペクトルの温度依存性を計算により再現し, もって低波数振動スペクトルと高次構造との相関を明らかとする。幾つかの結晶性高分子について行い, PGA の結果と比較することで, 一般的な低波数振動スペクトルと高次構造との相関を見出す。

4. 研究成果

結晶性ポリマーの高次構造を解析することは, ポリマーの物性, 機能の解明に関連して重要である。低波数振動スペクトルは高次構造に鋭敏であり, その簡便な分析法となりうる。しかし低波数振動スペクトルの帰属は不確かであった。本研究においては, 結晶性ポリマーについて, 低波数振動スペクトルを測定し, 分子断片化法による量子計算スペクトルと比較することで, 低波数振動モードの高精度な一般的ピーク帰属を達成する。実験の低波数振動スペクトルと, X 線を用いた高次構造解析結果を比較し, 低波数振動スペクトルの温度依存性と高次構造との相関関係を明らかとする。もって低波数振動分光を用いた結晶性ポリマーの高次構造解析法を確立する。

低波数顕微ラマン装置を開発した(図 1)。

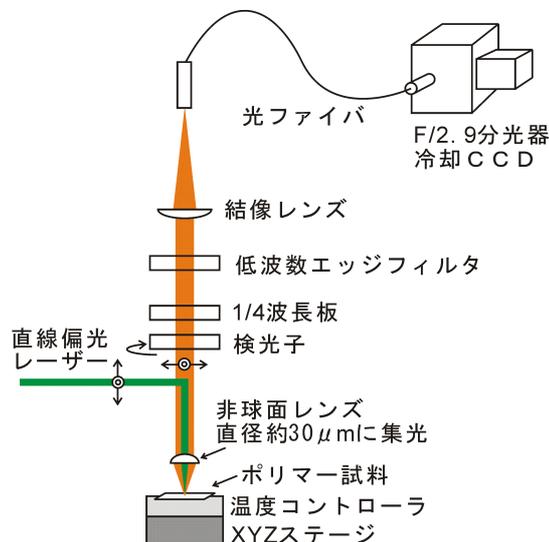


図1. 開発した低波数ラマン分光装置の概念図

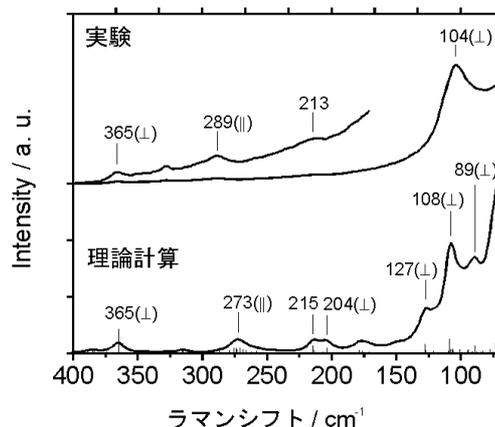
非球面レンズを用いて、励起レーザーを直径約 30 μm に集光し、試料の薄膜ポリマーに照射した。XYZ ステージを新たに設置し、レーザーの照射位置を調整可能とした。さらに、ペルチェ制御の温度コントローラをステージに組み合わせ、試料温度を -20 から 100 の範囲で調整可能とした。ペルチェ制御の温度コントローラにより試料温度を室温から 100 の範囲で変えて低波数ラマン散乱スペクトルの測定を試みた。

低波数振動モードの帰属には、スペクトルを量子力学計算し、実験スペクトルと比較することが有効である。分子断片化法によるスペクトル計算を正確に行うための準備として、低波数振動モードの非局在性を理論計算により検討し、量子計算の際に考慮すべき分子長さを明らかとした。特に、ナイロン 6 について分子断片長を変えて計算を行った。量子力学計算による低波数振動モードの帰属を試みた。高分子結晶の振動スペクトルを DFT レベルで計算することは、対象とする系の大きさや分子間相互作用を考慮する必要性からこれまで難しかった。我々の知る限り、高分子の低波数振動スペクトルをよく再現した報告は我々の報告以外にない。本研究においては、代表的なポリアミドである、 α 結晶型のナイロン 6 について、その低波数ラマンスペクトルおよび遠赤外スペクトルに分子断片化法を適用し、そのピーク帰属を初めて量子力学計算に基づいて達成した(図 2)。計算理論は CAM-B3LYP-GD3BJ/6-311++G** であり、結晶の対称性と、隣接する 2 本の高分子鎖間の相互作用を顕に考慮した。スペクトルの形状の類似性と偏光方向の一致から、実験で得られた振動ピークを帰属した。図 3 に、計算より得られた、それぞれの振動モードにおける原子変位を明示した。ナイロン 6 の低波数振動モードの帰属は、これまで不確かな点があったが、今回の研究において確かな帰属を達成できた。特に、結晶の格子間隔が変化する温度範囲(ガラス転移 ~ 50 とブリル転移 ~ 170 の間) においてのみ、222 および 111 cm^{-1} のピーク強度が直線的に変化した。これらの振動モードを DFT 計算に基づいて初めて明らかとすることができた。どちらのモードもナイロンの高分子鎖に垂直な方向へメチレン基およびアミド基が変位する振動であり、このことが、両ピーク強度の結晶格子間隔への鋭敏さの原因だと推測された。

結晶性ポリエステルである PHB および PGA についての申請者らの過去の研究から、これらポリエステルは、100 cm^{-1} 付近にメチレンまたはメチル基の横方向の変位およびエステルの面外への変位の低波数振動を示すことが分かっている。これらの振動モードは、ナイロン 6 における 111 cm^{-1} の原子変位と良く似ていることが分かった。

結晶性ポリマー、特に繊維素材として使用されることの多いナイロン 6 の低波数振動モードを、独自の量子力学計算に基づいて帰属できたことは、世界的に見て新しく、重要な成果である。ナイロン 6 の低波数振動ピークの強度はナイロン 6 結晶の面間隔と相関するが、その原因をピーク帰属に基づいて推測することができた。今後、低波数振動分光を、結晶性ポリマーの高次構造を解析する簡便な分析手法として使用する際に、今回得られた帰属は必須の情報となるであろう。

ナイロン6の低波数ラマン



ナイロン6の遠赤外吸収

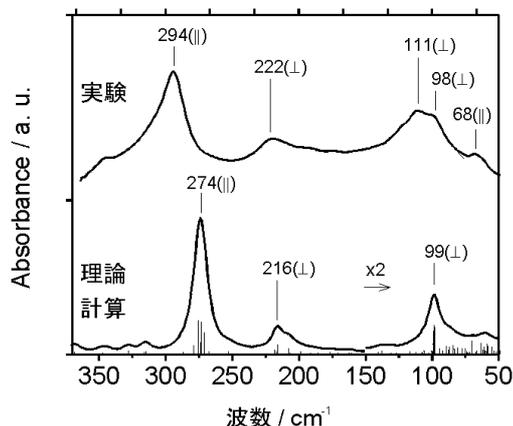


図2. ナイロン6の低波数ラマン (上) および遠赤外吸収 (下) スペクトルの実験と理論計算の比較

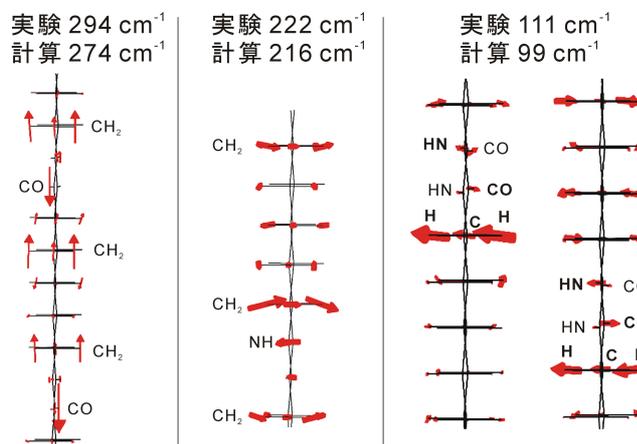


図3. ナイロン6の低波数振動の原子変位(DFT計算)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

全て査読あり

- 1) Shigeki Yamamoto, Erika Ohnishi, Harumi Sato, Hiromichi Hoshina, Daitaro Ishikawa, and Yukihiro Ozaki, “Low-Frequency Vibrational Modes of Nylon 6 Studied by Using Infrared and Raman Spectroscopies and DFT Calculations”, *J. Phys. Chem. B*, ACS, *Accepted, Manuscript ID: jp-2019-04347y.R1* (受理された直後の論文なので発行年, 巻, ページは未定)
- 2) Chihiro Funaki, Shigeki Yamamoto, Hiromichi Hoshina, Yukihiro Ozaki, and Harumi Sato, “Three different kinds of weak C-H...O=C inter- and intramolecular interactions in poly(ϵ -caprolactone) studied by using terahertz spectroscopy, infrared spectroscopy and quantum chemical calculations”, *Polymer*, Elsevier, *137*, 245–254, **2018**, DOI: 10.1016/j.polymer.2018.01.025
- 3) Jiří Kessler, Shigeki Yamamoto, and Petr Bouř, “Establishing the Link between Fibril Formation and Raman Optical Activity Spectra of Insulin”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, RSC, *19*, 13614–13621, **2017**, DOI: 10.1039/c7cp01556a
- 4) Shigeki Yamamoto, Mai Miyada, Harumi Sato, Hiromichi Hoshina, and Yukihiro Ozaki, “Low-Frequency Vibrational Modes of Poly(glycolic acid) and Thermal Expansion of Crystal Lattice Assigned On the Basis of DFT-Spectral Simulation Aided with a Fragment Method”, *J. Phys. Chem. B*, ACS, *121*, 1128–1138, **2017**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11304

〔学会発表〕(計 5 件)

- 1) Shigeki Yamamoto, “Raman Optical Activity for Structural Analysis of Proteins”, 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2018), FrAM-03-K-1, Jeju, Korea, 31st Aug. **2018**, **Keynote**
- 2) Shigeki Yamamoto, “Development of a Right-Angle Spectrometer for the Faster Measurement of Raman Optical Activity”, International Conference on Advancing Molecular Spectroscopy, P-021, Nishinomiya, Japan, 1st July. **2018**
- 3) 木村文哉, 塚原聡, 山本茂樹, “ラマン光学活性による α -ヘリックス構造の解析: 溶媒誘電率および構造平衡についての検討”, 日本分析化学会第 67 年会, 仙台, **2018** 年 9 月
- 4) 山本茂樹, “低波数ラマン光学活性による 溶液中ポリ-L-アラニンの構造解析”, 日本分析化学会第 67 年会, 仙台, **2018** 年 9 月
- 5) 山本茂樹, “量子力学計算による結晶性ポリエステル低周波振動と高次構造相関”, 日本分光学会年次講演会, 東京, **2017** 年 5 月 23 日, **招待**

〔図書〕(計 1 件)

- 1) Shigeki Yamamoto and Petr Bouř, “Calculation of Vibrational Spectra of Large Molecules from Their Fragments” in *Frontiers of Quantum Chemistry*, Eds. M. J. Wójcik, H. Nakatsuji, B. Kartman, Y. Ozaki, Springer, Singapore, p181-197, **2017**

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/tsukahara/member/SY_JP.pdf

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 尾崎 幸洋

ローマ字氏名: (OZAKI, Yukihiro)

研究協力者氏名: 佐藤 春実

ローマ字氏名: (SATO, Harumi)

研究協力者氏名：保科 宏道
ローマ字氏名：(HOSHINA, Hiromichi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。