連載 高分子科学最近の進歩

量子化学の高分子への応用

安藤 勲

Isao Ando, 東京工業大学工学部

1. はじめに

以前、量子化学が精度高く物性値などを評価できるのは、電子数のごく少ない低分子に限られるといわれていた。最近では量子化学における理論の発展と、コンピュータの高速化と記憶容量の著しい大規模化により、かなり電子数の多い分子を近似レベルの高い半経験的分子軌道 (MO) 法および非経験的 (*ab initio*) MO 法により、高い精度で評価ができるようになった。最近ではスーパーコンピュータの出現によって著しい演算速度の向上が見られている。表 1 にコンピュータの演算速度および記憶容量についての推移を年代順に示した。この表から最近のコンピュータの性能の威力がわかる。このような背景のもとに高分子へ量子化学を応用する研究が増加してきた。高分子へ応用する量子化学の手法として現在、MO 法が主であるので、本解説では MO 法のみ取りあげる。

現在、高分子の MO 計算は、二つのアプローチによって行なわれている。一つは高分子の局所構造をもった低分子モデル化合物を、MO 法によって取り扱うアプローチである。もう一つは周期構造をもった無限高分子鎖を、固体物理でよく知られているバンド理論、すなわち tight-binding MO 法によって取り扱うアプローチである。これらの二つの方法を使いわけて用いることが大切である。本解説では、5 年前の本誌の特集号 (量子化学で高分子はどこまでわかるか)¹⁾ および今村の解説²⁾ を踏まえて、量子化学の高分子への応用についていくつかの分野を述べる。

2. MO 法

現在広く用いられている MO 法として CNDO, INDO, MINDO, MNDO 法などの半経験的 MO 法と STO-3G, STO-4-31G などの *ab initio* MO 法があげられる³⁾。半経験的 MO 法は、種々の積分値を実験値でおきかえて計算過程をきわめて短くする方法で、多くの分野に用いられている。一方、*ab initio* MO 法は、基底関数と波動関数の形の近似を高め、種々の積分値をきちんと評価する方法であり、計算値の信頼度は大変高い。最近のコンピュータの高速化および記憶容量の大規模化によって、*ab initio* MO 法を用いた研究が増えてきた。

周期構造をもった無限高分子鎖は、上記の半経験的 MO 法および *ab initio* MO 法に tight-binding 近似を組み込ませることによって取り扱える⁴⁾。この方法の特徴は、長距離相互作用を考慮できることである。例えば、ポリペプチドのコンホメーションを議論するときにジペプチドのような低分子モデル化合物を用いて全エネルギーを計算しても、ポリペプチドの α -ヘリックスの安定性を議論することはできない。しかし、tight-binding MO 法では、3.6 残基離れた N-H と O=C の水素結合を評価することができ、 α -ヘリックスなどのコンホメーション安定性を議論できる。簡単に tight-binding MO 法について述べる。低分子モデル化合物における MO Ψ_j は、分子中の原子軌道 ϕ_i の線形結合で表わせる。

$$\Psi_j = \sum_i C_i \Phi_i \quad (1)$$

C_i は i 番目の原子軌道の係数である。一方、高分子鎖の MO はもっと複雑な関数となる。高分子を無限個のセグメントが連なっていると考えると MO Ψ_j は

安藤 勲 東京工業大学工学部
高分子工学科 (152 東京都目黒区大岡山 2-12-1) 助教授・工博
昭和 47 年東工大大学院博士課程修了、47 年東工大工学部高分子工学科助手、57 年助教授、51~52 年米国イリノイ大化学科研究員。

<趣味> 園芸、音楽

表 1 コンピュータの性能の推移

年	コンピュータ名	演算速度 (MFLOPS) ^{a)}	記憶要領 (MB)
1966	日立5020E	0.57	0.256
1972	日立M200H	12.8	16
1982	日立M280H	16.6	64
1983	スーパーコンピュータ 日立 S-810 モデル20	400	256
1983	米国 cray X-MP	200	64

^{a)} 1MFLOPS：浮動小数演算を毎秒 10⁶回

$$\Psi_j(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} C_{j\mu} \sum_l \exp(ikl) \phi_{\mu}(r - la) \quad (2)$$

となる。 k は波数、 N は全セグメント数、 $C_{j\mu}$ は j 番目のセグメント内の μ 番目の原子軌道の係数、 a は並進ベクトル、および $\phi_{\mu}(r - la)$ は、 j 番目のセグメント内の μ 番目の原子軌道である。これらのMOに基づいて低分子モデル化合物および周期構造をもった無限高分子の電子構造を評価することができる。また、非周期構造の無限高分子鎖のMO理論も開発されている²⁾。

3. 電子構造

高分子と低分子の電子構造の違いはどこにあるのかを明確にするために、共役二重結合をもったポリエンを例にとって述べる。エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエン……というように二重結合を増加させたときのポリエンのエネルギー準位、バンド構造および状態を図1に示す⁴⁾。分子の大きさとともにエネルギー準位の数が増加し、エネルギー準位間の間隔が減少していくことがわかる。結合数が無限になるとエネルギー準位は2つのバンドになる。上のバンドを伝導バンド、下のバンドを価電子バンドとよび、価電子バンドに電子が満たされる。これらの2つのバンド間隔（エネルギー・ギャップ）が狭ばまり、ほとんど差がなくなると電気伝導性は大きくなり、金属ようになる。また、エネルギー・ギャップが大きいときは絶縁体となる。図1aからわかるように、結合交替のないときは価電子バンドと伝導バンドはくっついてしまい、伝導性は大きく

なる。エネルギー・ギャップの大きさが高分子の電気伝導性などの問題に重要な役割を演じている。

ポリアセチレンの電気伝導性の問題は、最近の重要なトピックスの一つであることはよく知られている⁵⁾。シスおよびトランスポリアセチレンの電子構造について、tight-binding ヒュッケル MO 法から *ab initio* MO 法までの種々の近似レベルで計算されたバンド・ギャップと電気伝導性の関係が調べられてきた⁶⁾。エネルギー・ギャップの狭い高分子は、導電性高分子として有力であることが予測されることから、tight-binding MO 理論が導電性高分子の設計に有力な道具となる。興味深いことに、芳香族ポリアセチレンのエネルギー・ギャップは0.5 eVと計算され、これはグラファイトに類似した半導体となることが予測されている⁷⁾。また、軌道エネルギーに対するドーパントの影響について摂動理論に従えば、価電子バンドと伝導バンドは互いに近づくことが示唆されている⁸⁾。

いままで1本の高分子鎖についての tight-binding MO 計算を述べてきたが、高分子鎖間の相互作用も諸物性に重要な影響を与えることから、分子間相互作用を考慮した tight-binding MO 理論の研究もされており、今村²⁾によって本誌に解説されている。

E_n : エネルギー準位 $E(k)$: 波数 k におけるエネルギー準位
 $N(E)$: エネルギー E の状態密度

(a) 結合交替がない場合 (b) 結合交替がある場合

図 1 ポリエンのエネルギー準位 (A)、バンド構造 (B) および状態密度 (C)

4. コンホメーション・エネルギー

高分子鎖の低分子モデル化合物のコンホメーション・エネルギーの MO 計算について、平野⁹⁾によって本誌に解説されている。長距離相互作用が無視できるような高分子のコンホメーション・エネルギーについて低分子モデル化合物を用いて合理的に議論できることが知られている。しかし、ポリペプチドのように水素結合を通しての長距離相互作用がコンホメーションの安定性に重要な役割を演じている場合には、ジペプチド、トリペプチドのような低分子モデル化合物では、ポリペプチドで見られる α -ヘリックスの安定性を議論できない^{10,11)}。一方、tight-binding MO 法による周期構造の無限高分子の取り扱いでは、そのような長距離相互作用を含んだコンホメーション・エネルギーの議論ができる。

高分子鎖のコンホメーションを議論する際の基本的な高分子であるポリエチレンを取りあげて、低分子モデル化合物である n -パラフィンとポリエチレンのコンホメーション・エネルギーの MO 計算を比較して紹介してみよう。ab initio MO (STO-3G) 計算により、エタン、プロパンおよび n -ブタンのエネルギー障壁として、それぞれ 3.32, 3.45 および 3.58 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ が得られ、また tight-binding ab initio MO (STO-3G) 計算により、ポリエチレンのエネルギー障壁として 3.87 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ が得られている¹²⁾。このことは、分子鎖が大きくなるにつれてエネルギー障壁は大きくなることを示している。 n -ブタンおよびポリエチレンのトランスとゴーシュのエネルギー差 (ΔE_g) は、それぞれ 1.13 および 0.94 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ となる。一方、気体 n -ブタンのラマンスペクトルの実験から、 ΔE_g として 0.97 ± 0.05 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ ¹³⁾、ポリエチレン溶液の NMR 実験から $0.6 \sim 0.7 \pm 0.2$ kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ が得られている^{14,15)}。計算値と実験値が比較的良好に一致していることがわかる。また、ポリエチレンおよび n -パラフィンのコンホメーション・エネルギーが若干異なることがわかる。しかし、その差は小さく、ポリエチレンのコンホメーションについて、低分子モデル化合物を用いて合理的に議論できることを示唆している。現在 MO 法の近似レベルを高めることによって、高分子のコンホメーション・エネルギーの予測は高精度で行なえる時期にきたといえよう。なお、ポリペプチドのコンホメーション・エネルギーの tight-binding MO 計算については、今村²⁾によって本誌に解説されている。

5. 分光法

分光学的方法は、高分子の構造、物性などの有益な情報を与えることがよく知られている。分光学的データはしばしば高分子の電子構造などと密接な関係があり、量子化学を適用することにより、データに含まれている有益な情報を引き出すことができる。

多くの分光法の中でも NMR は、高分子研究において最も威力のある分光法の一つであることは周知のことである。NMR から得られる NMR パラメータ、化学シフトおよびスピン-スピン結合定数は分子の電子構造を通して理解される¹⁶⁾。NMR パラメータは、しばしば高分子鎖の局所構造の電子構造によって支配されていることから、低分子モデル化合物の量子化学計算が大変有効になる。低分子モデル化合物の有利な点は、実験で取り扱えないようなコンホメーションについても量子化学計算を行なえ、広範な面から高分子の NMR 化学シフトおよびスピン-スピンカップリングの挙動を追求できることである。ポリアラニンのモデル化合物のジペプチドの¹³C 化学シフトを主鎖の二面体角 (ϕ, ψ) の関数として FPT-INDO 法によって計算し、ポリアラニンのコンホメーションの議論をした研究例を紹介しよう¹⁷⁾。図 2 に C_β 炭素 (CH_3) の¹³C 化学シフト・マップを示した。このマップから右巻 α -ヘリックス (α_R) ($\phi, \psi: -48^\circ, -57^\circ$)、逆平行 β -シート (β_A) ($\phi, \psi: -142^\circ, 145^\circ$) および、 3_1 -ヘリックス ($\phi, \psi: -80^\circ, 150^\circ$) に対応する¹³C 化学シフト値 (σ) は、それぞれ $-63.0, -65.7, -64.7$ ppm と読み取られる。 σ はしゃへい定数なので、絶対値が大きいくほど低磁場にシフトすることを意味している。したがって、 C_β 炭素のシグナルは低磁場から α_R -ヘリックス、 3_1 -ヘリックス、 β -シートの順に現われることを予測している。固体高分解能 NMR 実験は、この計算結果とよく一致している。このことは¹³C 化学シフト・マップがポリペプチドのアミノ酸残基のコンホメーション研究に応用できることを示している。上記の計算では長距離相互作用は考慮されていないが、最近、山延らは、無限高分子の NMR 化学シフトについて tight-binding MO 法を用いて展開した化学シフトの理論^{18,19)}を開発し、ポリエチレン¹⁹⁾、ポリアセチレン¹⁹⁾、ポリペプチド²⁰⁾などに適用した研究を報告している。低分子モデル化合物と違って高分子鎖を直接取り扱えるため、長距離相互作用の機構、結晶構造などの議論を行なっている。

ESCA 化学シフトと高分子のバンド構造とは密接な関係がある。したがって、ESCA 化学シフトは高分子の電子構造の情報を知るうえで重要なパラメータ

図2 FPT-INDO 法により計算したポリ(L-アラニン)のモデル化合物, *N*-アセチル-*N'*-メチル-L-アラニンアミドの C_β 炭素 ^{13}C NMR 化シフト・マップ

である²¹⁾。ポリエチレンのバンド構造と状態密度の tight-binding MO 計算は、観測した ESCA 化学シフトを合理的に説明している²²⁾。現状では ESCA 化学シフトの分解能が十分といえないので、今後もう少し分解能が向上すれば高分子の電子構造について精度の高い情報が得られ、量子化学面からの研究も増えてゆくものと考えられる。

最近、金属、半導体、薄膜などのエネルギー・バンドの情報を得るために角度分解紫外光電子分光法 (Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy) とシンクロトロン照射と組み合わせた方法が開発され、長鎖パラフィンに応用し波数 k の関数として結合エネルギーが決定されている²³⁾。このデータは tight-binding MO 法で得られるエネルギー・バンドと直接比較でき、電子構造の詳細を議論できる。高分子の電子構造を精度高く得られる分光法として将来大いに期待できよう。

6. おわりに

量子化学の高分子への応用についていくつかの分野に関して最近の展望を述べてきたが、ここで取りあげなかった多くの分野にも量子化学が応用されていることはいままでのない。従来、高分子研究において熱力学および統計力学が中心的な役割を果たしてきたが、今後、量子化学がこれに加わり、高分子を種々の面か

ら見る事ができ、新しい展開が期待できるものと思われる。

文 献

- 1) 中條利一郎, 紹沼秀臣, 諸熊奎治, 福井謙一, 米澤貞次郎, 近藤 淳, 安藤 勲, 師啓二, 平野恒夫, 永田親義: 高分子, **30**, 77 (1981)
- 2) 今村 詮: 高分子, **32**, 801 (1983)
- 3) たとえば, 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 量子化学入門, 下, 化学同人 (1983)
- 4) J.-M. Andre, J. Ladik: Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals, Plenum Press, New York (1975)
- 5) J.C.W. Chien: Polyacetylene, Academic Press, London (1984)
- 6) K. Tanaka, T. Yamabe: *Adv. Quantum Chem.*, **17**, 251 (1985)
- 7) K. Tanaka, K. Ohzeki, S. Nankai, T. Yamabe, H. Shirakawa: *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 1069 (1983)
- 8) D.A. Morton-Blake: *Theoret. Chim. Acta*, **56**, 93 (1980)
- 9) 平野恒夫: 高分子, **30**, 102 (1981)
- 10) B. Pullman: Quantum Mechanics of Molecular Conformations. John Wiley & Sons, London (1976)
- 11) A. Imamura, M. Ohsaku: *Polymer*, **24**, 1639 (1983)
- 12) A. Karpfen, A. Beyer: *J. Compt. Chem.*, **5**, 11 (1984)
- 13) A.L. Verma, W.F. Murphy, H.J. Bernstein: *J. Chem. Phys.*, **60**, 1540 (1974)
- 14) L. Zatta, G. Gatti: *Macromolecules*, **5**, 3089 (1972)
- 15) I. Ando, A. Nishioka: *Makromol. Chem.*, **176**, 3089 (1975)
- 16) I. Ando, G.A. Webb: Theory of NMR Parameters. Academic Press, London (1983)
- 17) I. Ando, H. Saito, R. Tabeta, A. Shoji, T. Ozaki: *Macromolecules*, **17**, 457 (1984)
- 18) T. Yamanobe, R. Chujo, I. Ando: *Mol. Phys.*, **50**, 1231 (1983)
- 19) T. Yamanobe, I. Ando: *J. Chem. Phys.*, **83**, 3154 (1985)
- 20) T. Yamanobe, I. Ando, H. Saito, R. Tabeta, A. Shoji, T. Ozaki: *Chem. Phys.*, **99**, 259 (1985)
- 21) J. Delhalle, S. Delhalle, J.M. André: *J. Chem. Phys.*, **60**, 595 (1974)
- 22) J. Delhalle, S. Delhalle, J.M. André: *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 430 (1975)
- 23) K. Seki, U. Karlsson, R. Engelhardt, E.E. Koch: *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 343 (1984)