

温度依存テラヘルツスペクトルで検出される 分子間水素結合ネットワークと非調和性

東北大院農 高橋まさえ

Hydrogen-bonded network and anharmonicity detected by temperature-dependent terahertz spectra

Masae Takahashi

Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University, Japan

分子間の弱い水素結合の伸縮振動がテラヘルツ (THz) 領域にあることが予見され [1]、伸縮振動から結合の有無を直接的に検出できるため、THz 分光法は、水素結合やファンデルワールス力のような弱い非共有性結合を検出するための強力なツールとなった。水素結合やファンデルワールス力は、分子の種類によらない共通の分子間結合であり、室温程度の温度域で機能する生体関連物質の機能解明に重要な鍵となる。

この 20 年余の THz 波発生および検出技術の進歩により、THz 分光法は THz 領域 ($30\sim 200\text{ cm}^{-1}$) を綿密に調べる前例のない方法として確立され、医学、薬学、農学への応用に向け多くの研究者が参入してきた。最初の THz 関連論文は 1980 年代に物理分野の論文として発表された。その後、THz 関連の論文数は指数関数的に増加してきた。今なお物理分野の発表が最多ではあるものの、当初装置関連の論文が続いた後、2010 年代では、光学はもちろんのこと、化学、材料、分光学と幅広い分野で論文が発表されており、広い分野へ応用され始めていることを示唆している。THz スペクトルは赤外分光と原理的に同じであり、いわゆる遠赤外領域のスペクトルである。狭い振動数範囲にたくさんのピークが検出される複雑な THz スペクトル(図 1)も、近年の計算機性能の向上と有用な汎用ソフトの普及により、精度良くピーク同定できるようになった。

密度汎関数理論 (DFT) 計算による THz スペクトルの理論解析をとりわけ大きく進展させたのは、周期系の計算と分散力の取り込みであった。前者は、粉末微結晶測定において結晶内での分子間相互作用が THz スペクトルに多大な影響を及ぼしているためであり、後者はその分子間相互作用が水素結合やファンデルワールス力のような分散力の取り込みを必要とするものであったためである。また、スペクトルの理論解析は、温度依存測定と組み合わせることでより明瞭な特性が浮き彫りとなる。本講演では、水素結合ネットワークに着目し、分散力を取り込んで行ったこれまでの理論研究の結果と [2-5]、温度依存測定に現れるポテンシャ

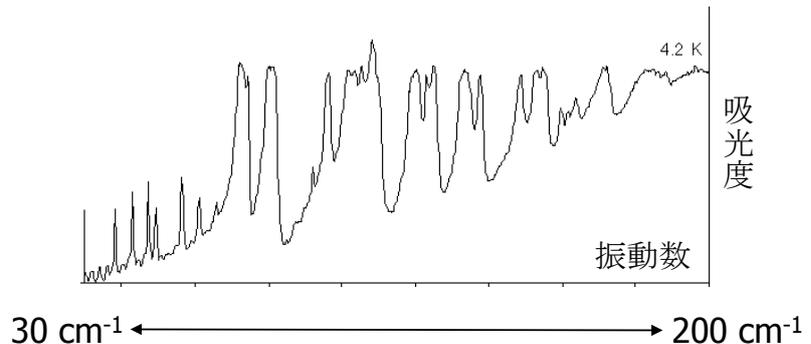


図 1. 複雑で密集している THz スペクトル

密度汎関数理論 (DFT) 計算による THz スペクトル

の理論解析をとりわけ大きく進展させたのは、周期系の計算と分散力の取り込みであった。前者は、粉末微結晶測定において結晶内での分子間相互作用が THz スペクトルに多大な影響を及ぼしているためであり、後者はその分子間相互作用が水素結合やファンデルワールス力のような分散力の取り込みを必要とするものであったためである。また、スペクトルの理論解析は、温度依存測定と組み合わせることでより明瞭な特性が浮き彫りとなる。本講演では、水素結合ネットワークに着目し、分散力を取り込んで行ったこれまでの理論研究の結果と [2-5]、温度依存測定に現れるポテンシャ

ルの非調和性についての最近の理論研究の結果とを紹介する[6]。

通常の DFT 計算は分散力を記述していないため、水素結合やファンデルワールス力が重要となる計算では分散力補正を行う必要がある。分散力の取り込み方法は Pair-wise 法である Grimme 法と Tkatchenko-Scheffler (TS)法の 2 種類が普及している。我々は TS 法を用いた。周期系を計算する平面波基底 DFT 計算に TS 法を取り込み、THz スペクトル計算をすると、特段の理由がある場合を除き、振動数はスケール因子をかけることなく 10 cm^{-1} 程度の誤差で実験スペクトルを再現した。計算値は実験値に比べ一様に高い振動数を与えた。計算した振動子強度は定性的に実測のピーク強度を再現するが、特に振動数の極低い領域では pair-wise 法ではなく、多体の分散力補正をする必要があると考えられている。

THz スペクトルのピーク位置は、温度とともに顕著にシフトすることが知られている。このピーク位置の温度変化は、ポテンシャルエネルギー曲面の非調和性または体積の温度による変化に起因すると考えられるが、詳細は十分に理解されていない。非調和性は高い振動励起の領域で顕著に現れることが知られていたが、低振動励起である THz 振動において、実際に温度依存のピークシフトが観測されることは興味深い。分子の機能に関連する分子間振動の性質についての洞察を得るためには、THz 振動の異常な温度依存性を説明することが重要である。

ニコチンアミド (NAM) の温度依存 THz スペクトルには、振動数シフトを示すピークと示さないピークが観測される (図 2)。この温度依存の挙動解明のために、分散補正平面波基底 DFT 計算を行った。ポテンシャルの非調和性は変位ベクトルの大きさを変化させて調べた。計算の結果、温度による体積膨張はどの THz 振動でも低振動数側へのピークシフトをもたらすことがわかった。また、温度で動かないピークの振動ポテンシャルは非調和性による高振動数シフトを示した。ピークが動かない理由は、温度上昇に伴い、この分子間または原子間の反発による高振動数シフトと体積膨張による低振動数シフトとが相殺した結果と考えられた。一方、温度変化を示すピークのうち、弱い水素結合の伸縮振動を含む振動ポテンシャルは非調和性による低振動数シフトを示した。これは、弱い水素結合の解離ポテンシャルの非調和性によるものと考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48 (2002).
- [2] M. Takahashi, Y. Ishikawa and H. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **531**, 98 (2012).
- [3] M. Takahashi and Y. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **576**, 21 (2013).
- [4] M. Takahashi, *Crystals* **4**, 74 (2014).
- [5] M. Takahashi and Y. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **642**, 29 (2015).
- [6] M. Takahashi, N. Okamura, X. Fan *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **121**, 2558 (2017).

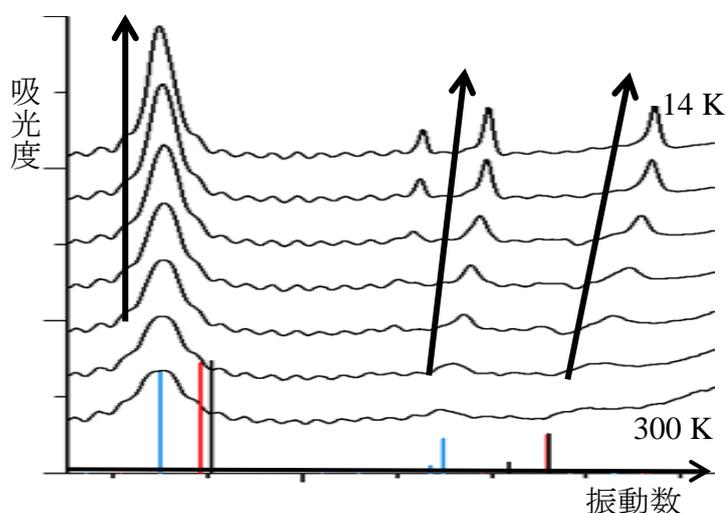


図 2. NAM の温度依存テラヘルツスペクトル