

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550003

研究課題名(和文) 温度依存テラヘルツ分光スペクトルの第一原理計算による解釈と水素結合ネットワーク

研究課題名(英文) Interpretation of temperature-dependent terahertz spectra by the first-principles calculations, and hydrogen-bonded networks

研究代表者

高橋 まさえ (TAKAHASHI, Masae)

東北大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80183854

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、温度依存テラヘルツ分光スペクトルに観測される水素結合ネットワークの形成開裂を体系的に解明し、テラヘルツ波の利点を活かした応用開拓を目指すものである。類縁体間で異なる水素結合ネットワークを有し、結晶構造も特徴的な違いを示す安息香酸、サリチル酸、アセチルサリチル酸について温度依存テラヘルツ分光スペクトルを大規模高精度理論計算により解析した。特に、弱い水素結合を記述する分散力補正を導入した計算を実施することで、全最適構造の結果、原子座標のみならず、格子定数についても1~2%の誤差内で実験を再現し、弱い相互作用で形成される分子性結晶の複雑なテラヘルツ領域スペクトルのピーク同定を著しく改善した。

研究成果の概要(英文)：This work aims at the systematic reveal of bonding/breaking in hydrogen-bonded networks those are detected in the temperature-dependent terahertz (THz) spectrum, and at the application of THz wave with their benefit. With large-scale and high-accurate calculations, we have analyzed the temperature-dependent THz spectra of the analogue of benzoic acid, salicylic acid and acetyl salicylic acid, those have different hydrogen-bonded networks and typical crystal structures each other. Especially, we performed the calculations with dispersion corrections those well describe the weak hydrogen bond, and succeeded in reproducing the experimental structures in the atomic coordinates and lattice parameters within the error of 1-2% after the full geometry optimization. With the present study, it is indicated that the peak assignments are much improved with the dispersion-corrected first-principles calculations for complicated THz spectra of molecular crystals with weak interactions.

研究分野：計算材料学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：生物物理化学 テラヘルツ分光法 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

非破壊非侵襲計測手段を提供するテラヘルツ技術は、近年、大変魅力的な研究領域になりつつある。その応用は、半導体、断層写真イメージング、ラベルフリー遺伝子解析、細胞レベルイメージング、生物センサーなど多岐にわたる。テラヘルツ領域 ($3\sim 300\text{ cm}^{-1}$ または $0.1\sim 10\text{ THz}$) の振動吸収スペクトルは、分子の熱力学的特徴や構造の研究に重要な役割を果たし、その振動モードは、物理的および化学的プロセスにとって本質的なものである。医学への応用を視野に入れ、テラヘルツ領域の振動スペクトルを解明しようという動きが世界的に広がっている。

近年のテラヘルツ振動分光スペクトルの進歩により、固体有機分子の振動吸収スペクトルが、分子内基準振動に加えて結晶格子振動や分子間振動についても、高い分解能で得られるようになってきた。一方、急速な計算機性能の向上と有効な計算プログラムの汎用化により、高精度の非経験的分子軌道計算および周期性や非調和性を考慮した密度汎関数理論計算を用いることで、観測されたテラヘルツ帯吸収ピークの同定は著しく信頼のおけるものとなっている。分子間振動や結晶中での集団運動などが、同定された振動モードを通して解明されつつある。

我々は、部位特異的一重鎖 DNA 切断因子等のテラヘルツ帯振動スペクトル測定と非経験的分子軌道理論計算による気相分子基準振動モード解析を行ってきた。しかし、気相分子の基準振動モード解析によるテラヘルツ帯振動モードの同定には限界があり、非調和性、格子振動、理論的取り扱いが未開拓であった分散力 (ファンデルワールス力)、水素結合等の問題を全て考慮した完全解明が必要である。我々は、これらの理論解析の改良に加え、最近、ベンチマークの有機化合物安息香酸について高分解能温度依存テラヘルツ分光スペクトルのピーク形状の詳細な検討を行い、水素結合ネットワークの形成開裂を明らかにしてきた。本研究遂行により、テラヘルツ波の新しい応用としての、テラヘルツ波による生体物質の機能発現制御を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、生体物質の安定構造や機能発現に重要な役割をしている水素結合ネットワーク形成開裂現象の体系的解明を目指し以下の4項目について実施する。

(1)テラヘルツ分光スペクトルデータの収集
(2)高分解能温度依存テラヘルツ分光スペクトルの測定 (3)テラヘルツ分光スペクトルの大規模高精度理論解析(4)分子ナノ構造判定システムの構築

(1)では生体関連物質であるタンパク質、核酸、糖類等に関するテラヘルツ分光スペクト

ルの傾向を分析する。2008年に公開となったテラヘルツ帯振動スペクトルのデータベースを利用して行う。タンパク質、核酸、糖類等におけるテラヘルツ領域に観測される水素結合ネットワークの解明に適切な分子を選定する。

(2)では(1)で選定した分子について高分解能温度依存テラヘルツ分光スペクトル測定を行う。公開されているデータベースは室温でのデータであり、また、分解能も悪いので、低温のスペクトルを含め高分解能温度依存テラヘルツ分光スペクトル測定が必要である。

(3)では基準振動、格子振動、非調和性、分散力、水素結合ネットワークを考慮した第一原理計算を行う。テラヘルツ分光スペクトルの理論解析における、非調和性、結晶化による影響、分散力 (ファンデルワールス力) や水素結合などの弱い相互作用の問題の重要性は、すでに、十分認識されている。

(4)では(3)で実行した一連の大規模計算とその解析結果を分類し、分子ナノ構造判定システムの構築を行う。分子ナノ構造判定システムは、テラヘルツ帯振動吸収スペクトルから容易に短時間でその振動モードが同定できるシステムとする。更に、観測された振動吸収と分子の運動の対応から、未解明の弱い分子間相互作用や水素結合ネットワークの役割など、テラヘルツ領域で観測される様々なナノスケールの現象を明らかにする。

3. 研究の方法

粉末サリチル酸およびアスピリン (アセチルサリチル酸) 300K と 4K のスペクトルについて理論解析を行った。分子性結晶の計算は、密度汎関数理論の枠内で平面波近似擬ポテンシャル法を用い、極限カットオフエネルギー、マシン限界収束条件での超高精度計算を行った。構造は格子定数、原子座標ともに全最適した。振動計算では虚の振動数がないことを確認した。分散力補正は、周期系については Tkatchenko- Scheffler (TS) 法で、分子については汎関数 B2PLYPD を用いて行った。TS 法では、平均場電子構造計算から長距離ファンデルワールス相互作用を精密に決定しており、経験的パラメータを使用した Grimme 法のような対原子間 C_6R^{-6} スキームの重大な欠点が改善されている。

4. 研究成果

本研究では、周期性、非調和性、分散力補正など可能な限り理論解析の精度向上を実施し、温度依存テラヘルツ分光スペクトルに観測される水素結合などの弱い相互作用の動的挙動を明らかにした。4K で観測されたピークは、結晶について分散力を補正した第一原理計算により、強度、ピーク位置ともに矛盾なく同定された。

アスピリンとその類縁体である安息香酸、サリチル酸はオルト位の置換基が異なり、それぞれ、アセトキシ基、水素、水酸基を持つ(図1の○の部分)。3つの化合物ともに、単位胞には4分子存在し、カルボキシ基を介して2量体(図1の○の部分)を形成している。しかし、これら化合物の結晶中の弱い水素結合ネットワークは全く異なり、安息香酸は層状構造(図1a)、サリチル酸は非層状構造(図1b)、アスピリンは一次元鎖(図1c)を形成している。安息香酸は層内に弱い水素結合を持つが、単位胞の2つの2量体は同一の層内にはない。アスピリンはアセチル基間とカルボキシ基間の水素結合が交互に連結して一次元鎖を形成している。

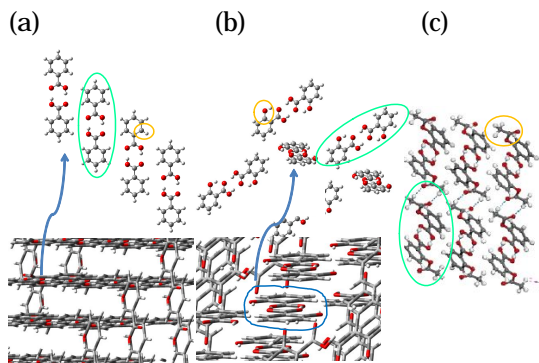


図1. 結晶構造の違いと水素結合ネットワーク。(a)安息香酸の層状構造 (b)サリチル酸の非層状構造 (c)アスピリンの一次元鎖。○:2位の置換基、○:二量体。

弱い水素結合は、水素結合 $XH...A$ においてXとAが同時には強い電気陰性度を有していない結合であり、例として $NH...O$ 、 $CH...O$ などがある。水素結合は主に電荷移動により僅かに正に帯電した水素原子との静電的相互作用(Electrostatic)、永久双極子と誘起双極子間の誘導相互作用(Induction)、誘起双極子間の分散相互作用(Dispersion)の3つの相互作用からなる(図2)。弱い水素結合では分散相互作用の寄与が最も大きいことが知られている。

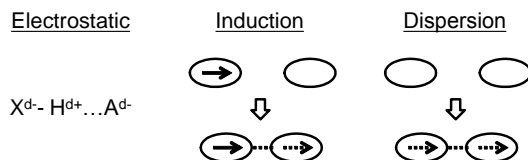


図2. 水素結合の3種の相互作用。

弱い水素結合の伸縮振動モードはテラヘルツ領域に観測されると予測されてきたが、明瞭に示している例は少ない。分子間の弱い水素結合の伸縮振動モードは固体試料にお

いて、分子間の並進振動に混じって現れる。並進振動モードは水素結合形成の有無にかかわらず存在する。低温スペクトルと第一原理計算による理論解析から、弱い水素結合の伸縮振動モードを含む並進振動のモードの数は安息香酸で0、サリチル酸で3、アスピリンで1であった。安息香酸の単位胞内にある2つの2量体は水素結合を形成していない異なる層間の2量体であるために弱い水素結合の伸縮振動が観測されない。並進振動のモードは弱い水素結合の形成によりその振動数が高振動数にシフトし、ピーク強度も増大する傾向にあることがわかった。

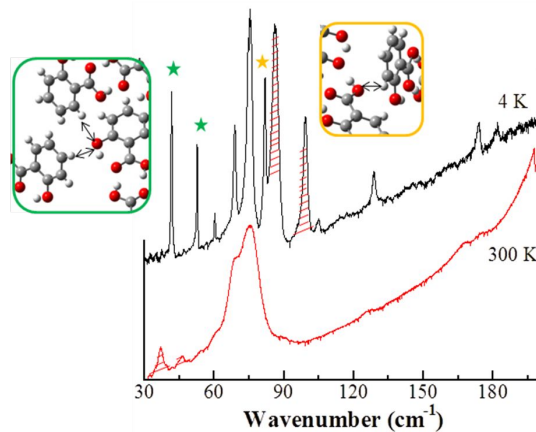


図3. サリチル酸のテラヘルツ振動分光スペクトル。は弱い水素結合の伸縮振動を含む並進振動。赤斜線は分子間面外振動。

Decreasing modes with a film



Unchanged modes with a film

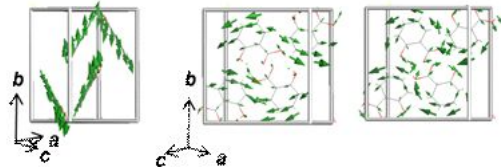


図4. 配向試料のテラヘルツスペクトルにおいて減衰するサリチル酸の振動モードと変化しないモード。

サリチル酸の4 K テラヘルツスペクトルに観測されるシャープな3本のピーク(図3の)は2量体間の並進モードで、弱い水素結合の伸縮振動を含むモードと同定された。ややブロードで強いピークは、単量体間のモードに、ブロードで弱いピークは、単量体内のモードに同定された。我々の分散力補正第一原理計算を使って同定した振動モードは、Laman らの配向試料を使った実験をよく説

明した(図4)。即ち、粉末試料と比較すると、一定の方向の振動が配勾試料では減衰している。300Kで観測されたピークは、強度とピークの順序が、2量体分子の計算と良く一致した。サリチル酸2量体は、300Kでは、水素結合ネットワークから開放され、2量体分子のように振動し、冷却すると、弱い水素結合形成を示唆するシャープなピークがスペクトルに現れると考えられる。また、冷却すると、2量体分子の分子間面外振動モードが顕著な高振動数シフトを示すことがわかった。フェニル基の水素とヒドロキシル基の酸素との弱い水素結合の伸縮振動は $40 - 50 \text{ cm}^{-1}$ に、カルボキシル基の酸素との弱い水素結合はより高振動数の 80 cm^{-1} に観測された。

アスピリンは、従来の Form I の他に、極最近、結晶多形 Form II が報告された。Form II は 100 K では安定であるが、室温にする Form I に変換する。Form II では *b* 軸方向に隣接する鎖間に弱い水素結合が形成されている。これらの結晶多形は結晶軸の取り方により重ね合わせることができ、その違いは僅かな弱い水素結合ネットワークの違いのみである。また、Form I と Form II は構造最適化計算を行うと一致することも報告されており、Form II の存在についてはいまだに議論が分かれている。弱い水素結合のネットワークパターンは結晶構造解析データの原子間距離に基づいて提唱されており、結合形成の直接の証拠はないのが現状である。テラヘルツ領域に観測が予測される弱い水素結合の伸縮振動は結合形成を直接証明する良い指標である。

アスピリン Form I 結晶の計算の結果、 73 cm^{-1} のモードはアスピリン一次元鎖間の *c* 軸方向並進振動であり(図5) 隣接する鎖間のアセチル基の酸素 (O^4) とメチル基の水素 (H^6) の間の弱い水素結合の伸縮振動を含んでいることが分かった(図6)。 $\text{O}^4 \dots \text{H}^6$ 間の距離は 2.722 \AA と計算され、古典的ファンデルワールス距離 2.7 \AA に近い値である。 H^6 は、ほとんどアセチルカルボニルの sp^2 孤立電子対平面内にあるが、 $\text{C}^8-\text{O}^4 \dots \text{H}^6$ の角度は 120° からはかなり離れている。結合方向の指向性は、結晶中の水素の位置決定にあまり重要でないことはよく知られている。アスピリン Form I の単位胞は *c* 軸方向に隣接する2つの鎖に属する2量体を含む。Form II の弱い水素結合は *b* 軸方向に隣接する鎖間の結合であるから、Form I 結晶の単位胞計算およびそのテラヘルツスペクトルには Form II の水素結合の伸縮振動を証明する *b* 軸方向の鎖間並進モードは検出されない。

電波と光波の境界領域にあるテラヘルツ周波数領域は、水素結合などの非共有結合性相互作用のエネルギー領域にあり、テラヘルツ分光法は、生命現象をつかさどる生体分子の構造形成や機能発現のメカニズム解明のための有望な計測技術である。精密な静的構造の理解に加え、体温程度の温度で生じる熱

揺らぎ等の動的挙動の理解を通じ、非破壊波

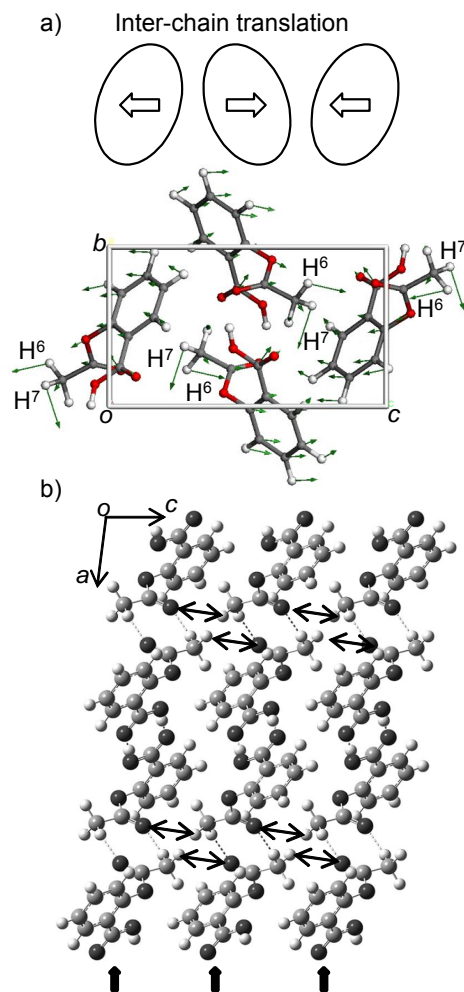


図5. (a)アスピリン Form I の計算で得られた 73 cm^{-1} モードの並進ベクトル、(b) アスピリン Form I の一次元鎖. \leftrightarrow は鎖間の弱い水素結合を示す。

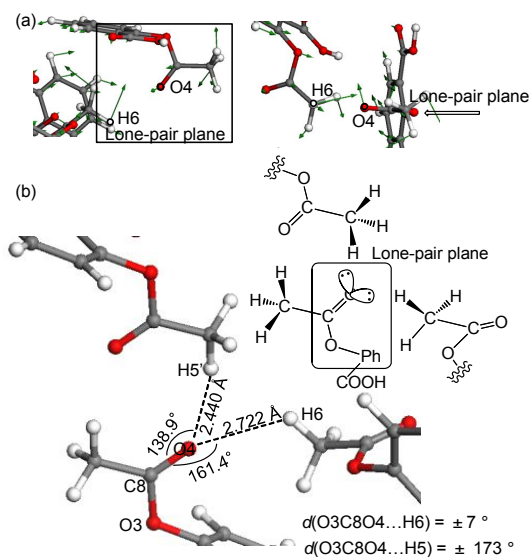


図6. アスピリン Form I の計算結果。(a) 73 cm^{-1} モード並進ベクトルの2側面図、(b) O^4 の周りの最適化構造。

を利用した植物成長や食品の旨味増強の研究などへの展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1 Masae Takahashi, Terahertz Vibrations and Hydrogen-Bonded Networks in Crystals, Crystals, 査読有, 4 巻, 2014 年, 74-103
DOI:10.3390/cryst4020074

2 Masae Takahashi, Yoichi Ishikawa, Translational vibrations between chains of hydrogen-bonded molecules in solid-state aspirin form I, Chem. Phys. Lett., 査読有, 576 巻, 2013 年, 21-25
DOI:10.1016/j.cplett.2013.05.026

3 Masae Takahashi, Yoichi Ishikawa, Hiromasa Ito, The dispersion correction and weak-hydrogen-bond network in low-frequency vibration of solid-state salicylic acid, Chem. Phys. Lett., 査読有, 531 巻, 2012 年, 98-104
DOI:10.1016/j.cplett.2012.02.034

4 高橋まさえ, 第一原理計算による材料設計と物性探索, 化学経済, 査読無, 58 巻, 2011 年, 62-65
<http://www.chemicaldaily.co.jp/monthly/index.html>

5 高橋まさえ, 巻頭言 女性科学者のキャリアと母親業の二足のわらじ, We learn, 査読無, 694 巻, 2011 年, 3
<http://www.jawe2011.jp/publish/welearn/>

6 Masae Takahashi, Polyanionic Hexagons: X_6^{n-} ($X = Si, Ge$), Symmetry, 査読有, 2 巻, 2010 年, 1745-1762
DOI:10.3390/sym2041745

7 Masae Takahashi, Construction of Building Blocks for Highly Functional π -Electron Silicon Nanomaterials by First-Principles Calculations, J. Soc. Jpn. Women Sci., 査読有, 11 巻, 2010 年, 4-12
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/sjws/char/ja/>

8 高橋まさえ, 恩師を語る, U7, 査読無, 34 巻, 2010 年, 55-57
<http://www.gakushikai.or.jp/magazine/u7/>

〔学会発表〕(計 15 件)

1 高橋まさえ, 分散力補正第一原理計算と弱い水素結合のテラヘルツ帯伸縮振動, 第 16 回理論化学討論会, 2013 年 5 月 15-17 日, 福岡市

2 高橋まさえ, 石川陽一, 伊藤弘昌, アスピリン結晶 form I の次元鎖間水素結合の伸縮振動, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26-29 日, 東広島

3 Masae Takahashi, Yoichi Ishikawa, Hiromasa Ito, Dispersion-corrected

first-principles calculation of terahertz vibration, and evidence for weak hydrogen bond formation, APS March meeting, 2013 年 3 月 18-22 日, アメリカ・Baltimore

4 高橋まさえ, テラヘルツスペクトルの第一原理計算, 応用物理学会テラヘルツ電磁波技術研究会, 2013 年 3 月 4-5 日, 東京

5 高橋まさえ, テラヘルツ帯振動の第一原理計算 ~ 農学分野への応用を目指して, 日本女性科学者の会新春懇談会, 2013 年 1 月 27 日, 東京

6 Masae Takahashi, Yoichi Ishikawa, Hiromasa Ito, Stretching Vibration of the Weak Hydrogen Bond in a Terahertz Spectrum, The 37th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 2012 年 9 月 23-28 日, オーストラリア・Wollongong

7 高橋まさえ, 石川陽一, 伊藤弘昌, 分散力補正によるテラヘルツ帯振動吸収の第一原理計算と弱い水素結合の形成, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24-27 日, 神戸

8 高橋まさえ, 農学におけるテラヘルツ生物学, 東北大学オープンキャンパス, 2011 年 7 月 27-28 日, 仙台

9 高橋まさえ, 石川陽一, 伊藤弘昌, 粉末サリチル酸二量体のテラヘルツ帯振動スペクトルと温度依存性の解釈, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 25-28 日, 新潟市

10 高橋まさえ, 二重芳香族性を有するケイ素六員環: D_{6h} 環状アニオン Si_6^{2-} , 第 8 回日本女性科学者の会学術大会, 2010 年 10 月 30 日, 仙台

11 高橋まさえ, Mg 基合金 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 生成過程の第一原理分子動力学計算, 日本物理学会平成 22 年秋季大会, 2010 年 9 月 23-26 日, 堺

12 高橋まさえ, 石川陽一, 伊藤弘昌, 粉末サリチル酸二量体のテラヘルツ帯振動スペクトルと温度依存性の解釈, 第 48 回日本生物物理学会, 2010 年 9 月 20-22 日, 仙台

13 高橋まさえ, テラヘルツ分光スペクトルと水素結合ネットワーク, 東北大学学際科学国際高等研究センターインフォーマルミーティング, 2010 年 7 月 27 日, 仙台

14 高橋まさえ, 農学におけるテラヘルツ生物学, 第 11 回先端農学セミナー, 2010 年 6 月 18 日, 仙台

15 高橋まさえ, テラヘルツ電磁波の医学への応用のためのテラヘルツ帯非調和大振幅振動の指紋完全解析, 資生堂女性研究者サイエンスグラント研究報告会, 2010 年 6 月 9 日, 横浜

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 まさえ (TAKAHASHI, Masae)
東北大学・大学院農学研究科・准教授
研究者番号：80183854