

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410008

研究課題名(和文) 液相水素結合系のテラヘルツ波応答における電子と分子運動の協奏的效果の解析

研究課題名(英文) Analysis of the concerted effects of electrons and molecular motions in the response of hydrogen-bonding liquid systems to terahertz radiation

研究代表者

鳥居 肇 (TORII, Hajime)

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号：80242098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ(遠赤外)分光法で測定されたシグナルが何を意味するかを導くための理論的基盤を構築するために、水素結合を介した分子間の電子分布の移動と液体中に存在する水素結合の欠陥や動的揺らぎの効果を同時に取り入れることができる、分子動力学ベースのスペクトル計算法を開発した。スペクトル形状の温度依存性を決める因子や、分子動力学計算に用いるポテンシャル関数が計算結果に与える影響の性質についても、明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To construct the theoretical basis for deriving the meaning of the observed terahertz (far-infrared) spectral signals, I have developed a molecular dynamics-based spectral simulation method that can simultaneously incorporate the effects of the electron population transfer through hydrogen bonds and the hydrogen-bond defects and dynamical modulations in liquids. The factors determining the temperature dependence of the spectral profiles and the nature of the effects of the potential functions used in molecular dynamics on the calculated results have also been clarified.

研究分野：理論化学

キーワード：水素結合 テラヘルツ 強度 協奏的效果 理論

## 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ (遠赤外) 分光法は、凝縮相系における分子運動を直接的に測定する有力な手法として、近年とくに精力的に研究が進められている。その研究推進の機動力となったのは、光源 (テラヘルツ波発生装置) の開発であり、それにより高感度の測定が可能となっている。その一方、測定されたシグナルが何を意味するかを導くための理論的基盤の構築は、未だ途上にあり、これからの進展が望まれている。

遠赤外領域のスペクトルが、中赤外領域のものとは大きく異なる点の1つとして、バンド幅が広いことが挙げられる。これが、測定されたシグナルの解釈を難しくする要因の1つとなっている。バンドの重なりが大きく、個々のバンドの振動数シフトを定量的に得ることができないため、しばしば、(例えば蛋白質水溶液などにおいて溶質-溶媒間相互作用による) シグナル強度の増減をもとに、分子運動の程度 (例えば溶媒分子の運動が溶質にどの程度束縛されているか) が論じられている [M. Heyden and M. Havenith, *Methods* **52**, 74 (2010) など]。このことは、強度生成メカニズムに関わる理論的基盤の構築が、他の振動数領域や他の分光法にもまして、テラヘルツ分光においては重要であるということの意味する。

テラヘルツスペクトルは、測定対象系の双極子モーメントの時間相関関数のフーリエ変換として表されるため、系内のあらゆる荷電粒子の運動が関係している。もちろん、電子励起が直接的に関わるわけではないが、分子運動にカップルした電子の振舞いには、特に気をつける必要がある。この点に関して、以前から課題となっていた重要問題として、水 (純液体) の  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  (6 THz) 付近に現れる遠赤外バンドの強度生成メカニズムの問題が挙げられる。上で言及した Heyden & Havenith (2010) にも述べられているが、本来は (常温の系を対象とするならば) 古典分子動力学 (MD) で十分に良く記述できるはずの振動数領域であるにも関わらず、通常の古典 MD 計算では、このバンドを全く再現できない。この問題について、本研究課題の開始2年前に、水素結合している水分子の並進運動に伴う分子間電荷フラックス (電子分布の分子間移動) が、このバンドの主要な強度生成メカニズムになっていることを明らかにするとともに、このメカニズムを古典 MD に組み込んだスペクトル計算が可能であることを実証した [H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **115**, 6636 (2011)]。しかし、その研究で考案した計算手法では、液体中に存在する水素結合の欠陥や動的揺らぎの効果を取り入れることはできておらず、純液体ではない一般の溶液系への拡張性にも乏しいものであった。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、対象系を「水の純液体」

から広げて、多くの興味深い液相水素結合系を対象とすべく計算手法に改良を加え、テラヘルツスペクトルの強度生成に関わる「電子と分子運動の協奏的効果」を理論的に解析する。具体的な系を対象に、分子運動による電子密度変化の解析や、そのエッセンスを組み込んだ MD ベースのシミュレーションなどを行う。これにより、スペクトルという実測可能量を正しく統一的に解釈するための指針を得ること、液相水素結合系の複合的な相互作用・ダイナミクスに関わる新たな知見を引き出すこと、を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) 数十原子から百原子程度のサイズの水素結合クラスターを対象とした、分子運動による電子密度変化の解析

この解析では、分子運動 ( $X$ ) による電子密度  $[\rho(\mathbf{r})]$  の変化を、電子密度微分  $[\partial\rho(\mathbf{r})/\partial X]$  の形で計算する。ここから、任意に指定する空間領域内の電子が双極子微分  $(\partial\mu/\partial X)$  にどう寄与するか、解析することができる。双極子微分は、赤外強度の起源となる (2乗が赤外強度に比例する) 重要な量である。

MD 計算で得られる構造を切り出して計算対象系とし、主としてその中央部分を解析対象とする。これまでの研究結果から、電子密度は3次元空間内を  $0.02 \text{ \AA}$  程度ごとに計算するのが、目的に適合していると考えられるので、電子密度ファイル为例えば  $4 \text{ GB}$  程度以内にしようとする、対象系のサイズは、電子密度の広がり (各原子から  $5 \text{ \AA}$  程度) を含めて、 $4000 \text{ \AA}^3$  [ $\cong (16 \text{ \AA})^3$ ] 程度となる。この程度のサイズの系を計算対象とすることにより、詳細な解析が可能となり、MD ベースのスペクトル計算への強度生成メカニズム組み込みに、つなぐことができる。

計算は、市販と自作のプログラムの組み合わせ使用により、進める。

(2) スペクトルのシミュレーションに基づく、スペクトル強度に対する水素結合揺らぎの効果などの解析

上記の結果をもとに、分子運動に伴う電子の振舞いのエッセンスを抽出し、それを組み込んだ MD ベースのシミュレーションを行う。

「研究開始当初の背景」欄に記した 2011 年発表の研究では、当時の状況において分子間電荷フラックスの効果を効率良く取り込むために、スペクトルの計算式を速度ベースのものに変換して用いていたが、これでは液体中に存在する水素結合の欠陥や動的揺らぎの効果を取り入れることはできない。一方、上記 (1) に記した計算から、電子分布の分子間の移動の程度が、式 1 に示すように、

$$\frac{\partial\rho_{D\leftarrow A}}{\partial r_{O\dots H}} = -b_{\text{icf}}(r_{O\dots H} - r_{\text{thrsh}}) \quad (r_{O\dots H} \leq r_{\text{thrsh}}) \quad (\text{式 1})$$

主として水素結合距離に依存することが明らかになったので、これを水素結合内に生成する双極子の形で表現することにより、スペクトルのシミュレーションが可能であることを見出した。本研究では、この方式を採用することとする。

#### 4. 研究成果

(1) 水分子の 28 量体および 30 量体における四面体的に水素結合した分子を対象に、分子運動に伴う電子分布の変化を計算した。これを注意深く解析することにより、水素結合距離 ( $r_{O...H}$ ) の変化に伴って、分子間の電子分布移動の程度 ( $\rho_{D\leftarrow A}$ ) がどのように変化するかを知ることができる。結果を図 1 に示す。ここで縦軸にとった  $\partial\rho_{D\leftarrow A}/\partial r_{O...H}$  が、 $r_{O...H}$  と良く相関していることがわかる (相関係数  $-0.89$ )。そこで、式 1 を用いることとし、直線回帰により係数を求めたところ、 $b_{icf} = 0.1768 \text{ \AA}^{-2}$  および  $r_{thrsh} = 2.374 \text{ \AA}$  となった。

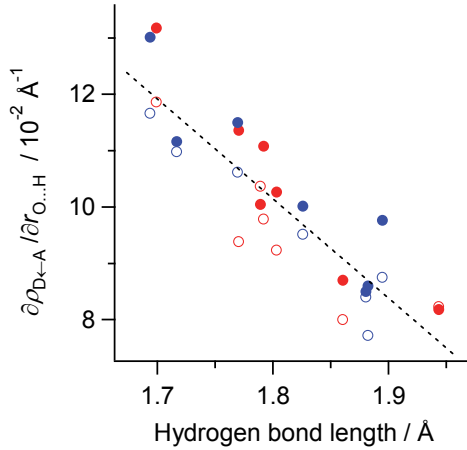


図 1 : 水分子の 28 量体および 30 量体における四面体的に水素結合した分子を対象に計算した  $\partial\rho_{D\leftarrow A}/\partial r_{O...H}$  と  $r_{O...H}$  の関係

(2) 上述した式 1 を、 $r_{O...H} = r_{thrsh}$  から短い方向へ積分することにより、

$$\rho_{D\leftarrow A} = \frac{b_{icf}}{2} (r_{O...H} - r_{thrsh})^2 \quad (r_{O...H} \leq r_{thrsh}) \quad (\text{式 2})$$

が得られる。そこで、この  $r_{O...H}$  に依存する電荷を当該水素結合の両端の分子に置くことにより、分子間電荷フラックスに対する水素結合の欠陥や動的揺らぎの効果を取り入れることができる。式 2 は、各水素結合内での電子分布移動の形となっているため、周期境界条件を用いる MD 計算との組み合わせにも好都合である。

MD 計算のポテンシャル関数として TIP4P を用いたケースにおける、液体の水の 298.15 K でのスペクトルの計算結果を、図 2 に示す。分子間電荷フラックス (ICF) の効果を取り入れない場合のスペクトルは黒色一点鎖線

であり、 $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  ( $6 \text{ THz}$ ) 付近に現れるバンドを良く再現できないのに対して、ICF の効果を取り入れた場合には (黒色実線)、これを良く再現できていることがわかる。また、 $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れる分子 libration 由来のバンドは、分子内分極の効果との交差項のために強度が減少することもわかる。

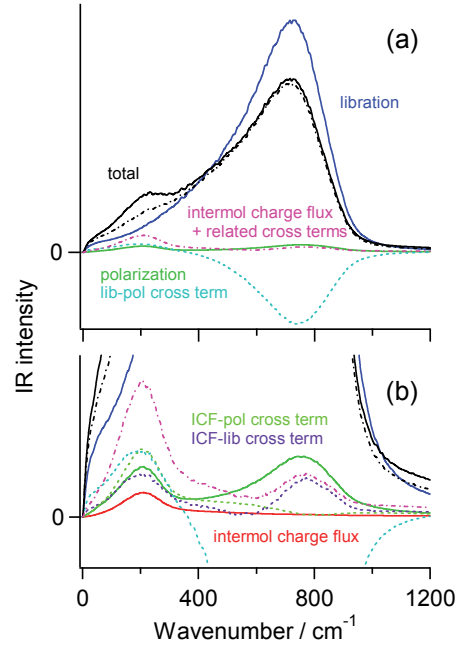


図 2 : (a) TIP4P ポテンシャル関数を用いた MD と式 2 の組合せによる、水 (純液体) のテラヘルツスペクトル (total といくつかの成分)、(b) 縦軸を拡大して他の成分を示したもの

(3) 水の純液体の  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域のスペクトルには、温度依存性があり、温度が高くなるにつれて、(i)  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは低振動数側にシフトし、(ii)  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは明瞭さが減少することが、知られている。そこで、これらの特徴が上記のスペクトル計算方法で再現可能であるかどうかを検討した。合わせて、MD 計算に用いるポテンシャル関数の影響についても検討した。

古典 MD に 7 種のポテンシャル関数 (TIP4P, TIP4P/Ew, TIP4P/2005, TIP4P/Ice, TIP3P, TIP5P, and SPC/E) を用いて、0, 25, 50, 75  $^{\circ}\text{C}$  という 4 種の温度設定で計算したスペクトルを、図 3 に示す。どのポテンシャル関数を用いた場合においても、上述した (i) (ii) の 2 つの特徴を、再現できていることがわかる。但し、分子並進に関わるスペクトル強度成分を検討すると、(ii) については、分子並進に由来する強度の減少ではなく、 $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  のバンドの低振動数シフト [特徴 (i)] と幅の広がり起因すると考えられる。

図 3 のスペクトルを比較すると、スペクトルの形状がポテンシャル関数に依存することがわかる。このうち TIP4P, TIP4P/Ew, TIP4P/2005, TIP4P/Ice について、m.p.+25 K という温度設定で計算を行うと (図 4)、スペ

クトルが  $700 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域ではほぼ重なることから、融点の違いがスペクトル形状の相違の原因の1つと考えられる。

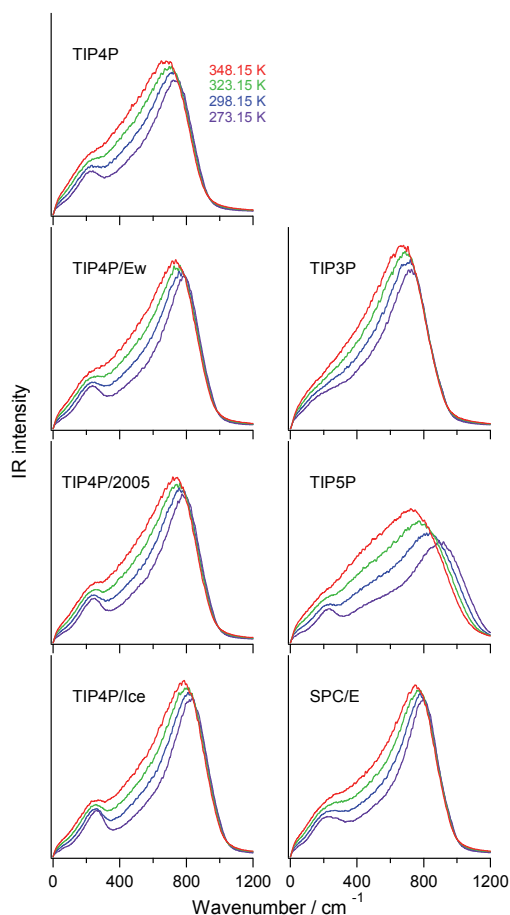


図3：古典 MD に7種のポテンシャル関数 (TIP4P, TIP4P/Ew, TIP4P/2005, TIP4P/Ice, TIP3P, TIP5P, and SPC/E) を用いて、0, 25, 50, 75 °C という4種の温度設定で計算した、水 (純液体) のテラヘルツスペクトル

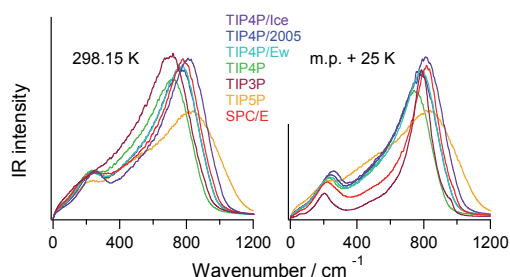


図4：298.15 K と m.p.+25 K という温度設定での、水 (純液体) のテラヘルツスペクトルの比較

(4) 分子内の各原子上に部分電荷を置くモデルにおいて、双極子微分 (原子の変位による双極子の変化) は一般に、部分電荷をもつ原子の単純な変位と、変位による部分電荷の変化という、2つの起源をもつことが知られている。後者が電荷フラックスである。しかし、平面分子については、対称性の要請により、各原子  $n$  の面外変位  $Z_n$  による双極子微分

(面外双極子微分,  $\partial\mu/\partial Z_n$ ) には電荷フラックスの寄与は無い。これを利用すると、面外双極子微分から原子部分電荷  $q_n$  を直接的に導くことができる。しかしこの論理は、分子の対称性のみを拠りどころにすると、系内の全原子が完全に同一平面上にある場合にのみ成立する。局所的に平面形をとる分子系への応用を図ろうとすると、 $\partial\mu/\partial Z_n$  に寄与する電子密度の変化の詳細を明らかにする必要がある。その点について検討した。

原子  $n$  の面外変位  $Z_n$  による電子密度変化の、双極子微分  $\partial\mu/\partial Z_n$  に対する寄与を、電子密度微分  $\partial\rho^{(el)}(x,y,z)/\partial Z_n$  をもとに

$$\partial p^{(el)}(x,y)/\partial Z_n = -e \int dz z (\partial\rho^{(el)}(x,y,z)/\partial Z_n) \quad (\text{式3})$$

として2次的に表す。(系内の全原子が  $xy$  平面上にあるものとする。) ベンゼンを対象に、C原子とH原子の面外変位 ( $Z_C, Z_H$ ) についてこれを B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算した (図省略)。両者ともに、 $\partial\rho^{(el)}(x,y)/\partial Z_n$  は隣接原子の位置付近まで大きな振幅をもつような空間分布を示すことがわかる。原子の位置を基に、空間を Voronoi 多面体 (平面分子であるため無限高の角柱) に区切り、各原子周囲の電子の  $\partial\mu/\partial Z_n$  に対する寄与を計算すると、変位する原子周囲の電子の寄与のみを取り入れると  $q_C = 1.334 e, q_H = 0.243 e$  となるが、隣接原子の分も取り入れると  $q_C = -0.092 e, q_H = 0.173 e$  となつて、このスキームでの正しい値 ( $-q_C = q_H = 0.136 e$ ) に十分近くなる。

水素結合性の会合体を対象に、この手法を適用すると、水素結合形成による分子間電荷移動の大きさを見積ることができる。ホルムアミド...水 1:1 会合体では、これが  $\sim 0.06 e$  となる。しかし、分子間相互作用を記述する通常の方法によれば、ここには分子間静電相互作用による分子内分極の寄与が混入しているため、それを差引く必要がある。その結果、水素結合形成による分子間電荷移動の大きさは  $\sim 0.03 e$  と見積もられた。

(5) 水など極性分子の回転由来のテラヘルツ強度は、最も基本的には分子双極子の回転によるものであるが、水分子の場合、典型的な (或いは平均的な) 水素結合環境では、分子回転に関わる双極子微分 (dynamical dipole と呼ばれることもある) は孤立分子より減少する。水 35 分子から成るクラスターを対象とした電子密度微分の解析や、(2) に記した計算の結果などから、これが分子回転に伴う周囲分子の分極との交差項に由来することが分かっている。しかし、以下に示すように、ある程度の構造乱れをもつ水クラスター内の各水分子を個別にみると、分子回転に関わる双極子微分が孤立分子より大きな値となる分子も、少なからず存在する。そこで、分子回転に関わる双極子微分と水素結合構造

の関係を解析した。

20 種の水 30 分子クラスターについて、各水分子を個別にみると、 $y$  軸（分子面外軸）まわりの回転で 30 %程度、 $x$  軸（HOH 2 等分角線に垂直な分子面内軸）まわりの回転で 8 %程度の数の分子が、孤立分子より大きな双極子微分値をもつ。水素結合本数で分子を分類してみると、 $y$  軸まわりの回転については水素結合供与本数が 2 より 1 のほうが、 $x$  軸まわりの回転については水素結合受容本数が 2 より 1 のほうが、双極子微分値の 2 乗の平均値が高いが、孤立分子よりも著しく大きい平均値が得られるわけではない。むしろ、特に  $y$  軸まわりの回転については、当該分子の水素結合を受容する相手分子の角度位置が重要であることがわかった。そこで、当該分子の各 OH について、H を原点、OH を  $z$  軸、分子面を  $xz$  とし  $\varphi$  を HOH...O 2 面角とした極座標系  $(r, \theta, \varphi)$  を定義し、水素結合を受容する相手分子の酸素原子の角度位置について  $\sin\theta * \cos\varphi$  および  $\sin\theta * \sin\varphi$  を求め、水素結合供与本数が 2 本の分子についてはその和をとって横軸とした  $|\partial\mu/\partial\Omega_y|^2$  および  $|\partial\mu/\partial\Omega_x|^2$  のプロットを図 5 に示す。特に  $|\partial\mu/\partial\Omega_y|^2$  が、 $\sin\theta * \cos\varphi$  と良い相関を示し、後者が大きな負値を取るとき前者が著しく増大していることがわかる。

同様の解析を、ペプチドのモデル化合物である *N*-methylacetamide と 30 分子程度の水から成るクラスターを対象に実施したところ、類似した結果が得られ、上記のことはある程度の一般性をもつことが示唆された。

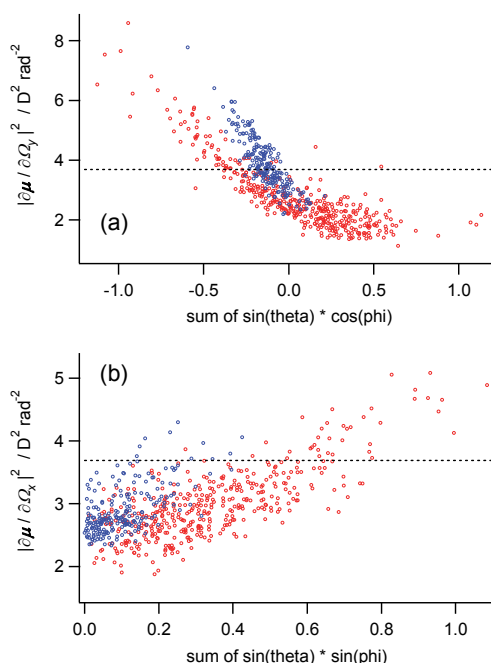


図 5 : 分子回転に関わる双極子微分の 2 乗  $|\partial\mu/\partial\Omega_y|^2$  and  $|\partial\mu/\partial\Omega_x|^2$  の、水素結合受容酸素原子の角度位置への依存性。赤 = 水素結合 2 本を供与する分子、青 = 水素結合 1 本のみを供与する分子。水平の黒点線は孤立分子の値を示す。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Hajime Torii and Saori Noge, “Roles of the scalar and vector components of the solvation effects on the vibrational properties of hydrogen- or halogen-bond accepting stretching modes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (15), 10081–10096 (2016). 査読有

DOI: 10.1039/C5CP08008H

② Hajime Torii, “Simulations of the THz Spectrum of Liquid Water Incorporating the Effects of Intermolecular Charge Fluxes through Hydrogen Bonds”, *AIP Conference Proceedings* **1702**, 090043 (2015). 査読有

DOI: 10.1063/1.4938851

③ Hajime Torii, “Electronic structural basis for the atomic partial charges of planar molecular systems derived from out-of-plane dipole derivatives”, *J. Phys. Chem. A* **119** (13), 3277–3284 (2015). 査読有

DOI: 10.1021/jp512884g

④ Hajime Torii, “Cooperative contributions of the intermolecular charge fluxes and intramolecular polarizations in the far-infrared spectral intensities of liquid water”, *J. Chem. Theory Comput.* **10** (3), 1219–1227 (2014). 査読有

DOI: 10.1021/ct4011147

⑤ Hajime Torii, “Delocalized electrons in infrared intensities”, *J. Mol. Struct.* **1056/1057**, 84–96 (2014). 査読有

DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.09.050

[学会発表] (計 17 件)

① 鳥居 肇, 低障壁水素結合とプロトン共役電子移動における電子の挙動と赤外強度に関する面外双極子微分を用いた解析, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 27 日, 同志社大学 (京都府・京田辺市)

② 鳥居 肇, 液体における水の回転由来のテラヘルツ強度と水素結合構造の関係の解析, 第 38 回溶液化学シンポジウム, 2015 年 10 月 21 日, 高知市文化プラザかるぽーと (高知県・高知市)

③ Hajime Torii, Theoretical Study on the Intensity Generation Mechanisms of the Terahertz Spectrum of Liquid Water, *Inter-Academia 2015*, September 28, 2015, Act City Hamamatsu (Hamamatsu, Shizuoka Pref.).

④ Hajime Torii, A strategy for elucidating the mechanism of solvation-induced frequency shifts of vibrational modes, EMLG/ JMLG Annual Meeting 2015, September 8, 2015, Universität Rostock (Rostock, Germany).

⑤ Hajime Torii, Simulations of the THz spectrum of liquid water incorporating the effects of intermolecular charge fluxes through hydrogen bonds, Computational Chemistry Symposium, in the 11th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2015), March 21, 2015, Metropolitan Hotel (Athens, Greece) [invited talk].

⑥ Hajime Torii, Intermolecular charge transfer through hydrogen bonds and the resulting dipole moments evaluated with various methods, EMLG/ JMLG Annual Meeting 2014, September 8, 2014. Università degli Studi Roma Tre (Rome, Italy).

⑦ 鳥居 肇, 平面分子の面外双極子微分から導出される原子部分電荷に関わる電子密度解析, 第17回理論化学討論会, 2014年5月24日, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市)

⑧ Hajime Torii, Theoretical Approach to the Intensity Generation Mechanisms of the Terahertz Spectrum of Liquid Water, 5th International THz-Bio Workshop, April 4, 2014, Seoul National University (Seoul, Korea) [invited talk].

⑨ 鳥居 肇, 水素結合系液体のテラヘルツスペクトル強度に関する理論的アプローチ, 日本分光学会中部支部講演会, 2014年2月28日, 静岡大学 (静岡県・浜松市) [招待講演]

⑩ Hajime Torii, The Role of Delocalized Electrons in Infrared and Terahertz Intensities of Hydrogen- and Halogen-Bonding Systems, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, December 5, 2013, Todai-ji Culture Center (Nara, Nara Pref.) [invited talk].

⑪ 鳥居 肇, 理論的アプローチによる凝縮相系の振動スペクトルへの理解の深化, 分光イノベーション研究会第2回シンポジウム, 2013年11月22日, 大阪大学 (大阪府・豊中市) [招待講演]

⑫ 鳥居 肇, 水の遠赤外スペクトルの計算における温度依存性とポテンシャル関数依存性, 第36回溶液化学シンポジウム, 2013年10月9日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

⑬ Hajime Torii, Temperature dependence and potential function dependence of the terahertz spectral profiles of liquid water, EMLG/ JMLG Annual Meeting 2014, September 10, 2013,

University of Lille 1 (Lille, France).

⑭ Hajime Torii, Important role of the intermolecular electron density modulations in the terahertz spectral profiles of liquid water, 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), August 29, 2013, Kobe Convention Center (Kobe, Hyogo Pref.).

⑮ Hajime Torii, Electron density modulations and the infrared intensities of some characteristic vibrational modes of the peptide group, 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), August 27, 2013, Kobe Convention Center (Kobe, Hyogo Pref.) [invited talk].

⑯ Hajime Torii, The role of delocalized electronic motions in infrared and terahertz intensities and related properties, Telluride SRC Workshop on Vibrational Dynamics, July 22, 2013, Telluride Intermediate School (Telluride, USA) [invited talk].

⑰ Hajime Torii, Intermolecular electron density modulations and the terahertz spectral intensities of liquid water, 33rd International Conference on Solution Chemistry, July 9, 2013, Kyoto Terra (Kyoto, Kyoto Pref.).

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://reve2.ed.shizuoka.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥居 肇 (TORII, Hajime)

静岡大学・教育学部・教授

研究者番号: 80242098

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし