

## 液体メタノールのテラヘルツスペクトル 強度生成メカニズムの解明に向けた理論的解析

静岡大教育

○鳥居 肇

### Theoretical Analysis toward Elucidating the Intensity Generation Mechanisms of the THz Spectrum of Liquid Methanol

○Hajime Torii

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Faculty of Education,  
and Department of Optoelectronics and Nanostructure Science,  
Graduate School of Science and Technology,  
Shizuoka University, Japan*

**【Abstract】** A theoretical analysis is conducted for elucidating the intensity generation mechanisms of the THz spectrum of liquid methanol. First, the changes in the dipole derivatives of the molecular translations and rotations occurring upon hydrogen-bond formation and other intermolecular interactions are analyzed by carrying out DFT calculations on (methanol)<sub>30</sub> clusters. It is clarified that those changes are reasonably well described by an intermolecular charge flux model, in a way similar to the case of formamide examined in a recent study. Then, this model is combined with classical MD to calculate the THz spectrum of liquid methanol. It is shown that the band calculated at  $\sim 150\text{ cm}^{-1}$  (corresponding to the band at  $\sim 125\text{ cm}^{-1}$  in the observed spectrum) mainly arises from the intermolecular charge flux induced by modulations of the hydrogen-bond lengths occurring upon liquid dynamics.

**【序】** 凝縮相系の低振動数領域のスペクトル (THz, ラマン) は、系のダイナミクスが直接関わるものであるが、スペクトル形状から正確な情報を得るためには、強度生成メカニズムに対する正しい理解が不可欠である。これまで、水素結合性液体の代表例として、水とホルムアミドの場合について、解析を行ってきた [1-3]。いずれの場合にも、分子の運動に伴って起こる分子間の電子密度の移動 (分子間電荷フラックス) が、THz スペクトルの形状に大きく影響することが示されたが、その影響の様相は両者間で大きく異なっていた。つまり、水の場合には、主として分子の並進に由来する  $\sim 200\text{ cm}^{-1}$  のバンドが分子間電荷フラックスによる強度増大を示す一方、主として分子の回転に由来する  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$  のバンドは分子間静電相互作用による分極に起因する強度減少を示すが、ホルムアミドの場合には、分子間電荷フラックスによる強度増大を示すのは、むしろ分子の回転に由来するバンド ( $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ ) であった。そこで、水素結合性液体の THz スペクトル形状を決める強度生成メカニズムの全体像を理解するためには、さらに幾つかの例を対象に、解析を進める必要があると考えられる。

本研究では、そのためのステップとして、メタノールの場合をとりあげる。

**【計算方法】** 次に記す 2 種の計算を進めた。

(1) メタノール 30 量体を対象とした双極子微分の解析

水素結合形成を主とした分子間相互作用による、分子並進・回転に関わる双極子微分の変化を、DFT 計算に基づいて解析した。ホルムアミドの場合 [3] と同様に、MD 計算の snapshots からランダムに切り出した 6 種の構造を初期構造とした構造最適化

を行い、得られる最適化構造における計 180 分子を解析対象とした。分子間相互作用による双極子微分の変化を計算する際の、「分子間相互作用が無い状態」の値の計算にあたっては、30 量体中での O-H...O および C-H...O における H...O 距離が 3 Å 以内の分子の基底関数を残すことにより、基底関数重なり誤差を取り除いた。

得られた結果に対しては、ホルムアミドの場合 [3] と同様に、分子間電荷フラックスモデルによるモデリングを試みた。分子間の電子分布移動の程度を  $\rho_{D\leftarrow A}$ 、水素結合距離を  $r_{O\dots H}$  とし、 $\partial\rho_{D\leftarrow A}/\partial r_{O\dots H}$  を  $r_{O\dots H}$  の 1 次関数として

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

と表すモデルがどの程度有効か、検討した。

(2) 液体メタノールの THz スペクトルの計算

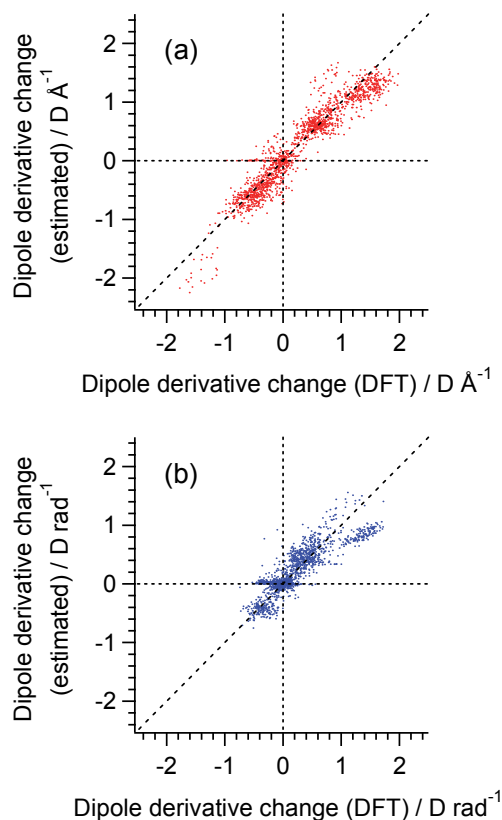
水やホルムアミドの場合 [2,3] と同様に、上記の分子間電荷フラックスモデルと古典 MD を組み合わせた THz スペクトルの計算を行った。古典 MD は 1024 分子系を対象とし、L1 ポテンシャル [4] を用いて行った。

**【結果】** メタノール 30 量体中における分子並進・回転に関わる双極子微分の、分子間相互作用による変化について、分子間電荷フラックスモデル (ここでは  $r_{\text{thrsh}} = 2.374$  Å 固定とした) による見積もりと DFT 計算から直接得られる値の比較を図 1 に示す。相関係数 0.86 から 0.95 の相関が得られており、後者が前者により良くモデリングされていることが分かる。

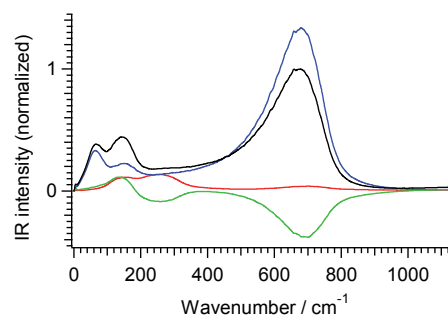
これを古典 MD と組み合わせた計算による液体メタノールの IR 及び THz スペクトルを図 2 に示す。~150  $\text{cm}^{-1}$  に計算されるバンド (~125  $\text{cm}^{-1}$  の実測バンド [5] に相当) の強度の主な起源が、液体のダイナミクスに由来する水素結合距離の変調による分子間電荷フラックスであることが分かる。

### 【参考文献】

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **115**, 6636–6643 (2011). [2] H. Torii, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1219–1227 (2014). [3] H. Torii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press [DOI: 10.1039/C7CP02644G]. [4] M. E. van Leeuwen and B. Smit, *J. Phys. Chem.* **99**, 1831–1833 (1995). [5] J. E. Bertie et al., *Appl. Spectrosc.* **47**, 1100–1114 (1993).



**Fig. 1.** (a) Dipole derivative changes of the molecular translations of methanol in the (methanol)<sub>30</sub> clusters estimated from the model proposed in this study plotted against those directly calculated at the B3LYP/6-31+G(2df,p) level. (b) The same type of plot for the dipole derivative changes of the molecular rotations.



**Fig. 2.** IR and THz spectrum in the 0–1150  $\text{cm}^{-1}$  region (black line) and the contributions of individual mechanisms of intensity generation (color lines) calculated for liquid methanol at 298.15 K. Blue line: contribution of the simple rotations (librations) of molecular dipole moments, red line: contribution of the intermolecular charge fluxes, green line: their cross term.