

## 水溶性ビタミンの温度依存テラヘルツスペクトルの第一原理計算

<sup>1</sup>東北大農、<sup>2</sup>東北大院農○丁小萌<sup>1</sup>、樊欣熠<sup>2</sup>、岡村暢之<sup>2</sup>、高橋まさえ<sup>2</sup>

## First-Principles Calculations of Temperature-Dependent Terahertz Spectra of Water-Soluble Vitamins

○Xiaomeng Ding<sup>1</sup>, Xinyi Fan<sup>2</sup>, Nobuyuki Okamura<sup>2</sup>, Masae Takahashi<sup>2</sup><sup>1</sup>Faculty of Agriculture, Tohoku University, Japan<sup>2</sup>Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** We measured terahertz spectra of five crystalline water-soluble vitamins nicotinamide, nicotinic acid, ascorbic acid, pyridoxine HCl, and biotin to investigate intermolecular hydrogen bonds. Water-soluble vitamins have various weak to moderate hydrogen bonds due to its water solubility, and thus those are good candidates for comprehensively determining quantitative properties such as molar extinction coefficient ( $\epsilon$ ) and full width at half maximum (FWHM) of respective hydrogen-bond stretching vibration. Using the dispersion-corrected density-functional-theory calculations of periodic system, we assigned the observed THz peak with excellent accuracy. The stretching vibration of the intermolecular hydrogen bond is mixed with the intermolecular modes. Depending on the strength of the hydrogen bond and the mass of the moiety linked via the hydrogen bond, the wavenumber of each type of hydrogen bond locate in a limited region. The stretching vibration of weak hydrogen bond located around 50–90  $\text{cm}^{-1}$  have sharp FWHM's and the  $\epsilon$ 's of 4–10  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

**【序】** 近年、テラヘルツ (THz) 波は、発生及び検出の技術が飛躍的に発達し、様々な分野でその分光法の活用が検討されている。THz 周波数領域で観測される有機化合物の振動吸収スペクトルは、分子内振動に加えて、分子間振動や格子振動の情報を含んでいる。コンピュータ性能の向上とスペクトル解析計算ソフトの進歩により、複雑な THz

スペクトルのピーク同定は著しく信頼性が高くなってきている。THz 領域に観測される分子間振動の特性を明らかにすることで、THz 波の多岐にわたる分野への応用に向けた道が拓けると期待される。

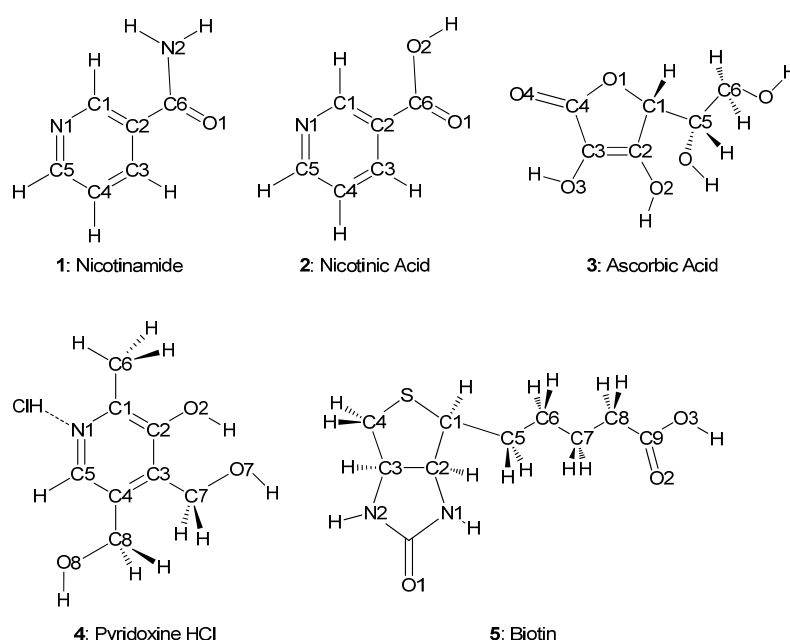
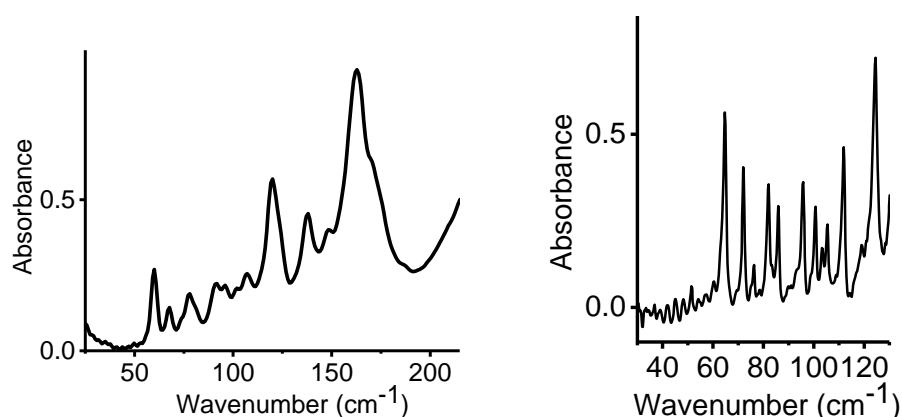


Fig. 1. Water-Soluble Vitamins.

ビタミンは水溶性ビタミンと脂溶性ビタミンに大別される。水溶性ビタミンには多種多様な分子間水素結合が存在しており、水素結合の伸縮振動を観察する良い対象と考えられる。我々は、極最近、THz 振動のひとつの特性として、温度依存性をもとに、非調和性と分子間水素結合の関係について報告した[1]。今回は、5 種の水溶性ビタミン (Fig. 1.) の THz ピークについて温度依存性、線幅、モル吸光係数などのスペクトル特性を定量的に調べた。

**【方法 (実験・理論)】** テラヘルツ分光測定は、Bomem DA-8 フーリエ変換赤外分光装置を、低温測定には、クライオスタット (OPTISTAT-CF, Oxford Instruments, plc.) を用いた。測定の分解能は、77 K と 14 K では  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ 、室温では  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  で行い、積算は 80 回とした。モル吸光係数は室温のピークの高さから求め、室温スペクトルは複数回測定し、再現性を確認した。ペレットの膜厚測定には LITEMATIC VL-50A (Mitutoyo) を使用した。THz スペクトルの振動解析のために、CASTEP code (ver.8.0) を使い、平面波基底密度汎関数理論 (DFT) 計算を PBE/ノルム保存擬ポテンシャルで行った。分散補正には Tkatchenko-Scheffler (TS) 法を、振動解析には有限変位法を用いた。半値全幅は ローレンツ関数を使って求めた。

**【結果・考察】** 周期系の分散補正密度汎関数理論計算を用い、観測された THz ピークを高い精度で同定した。計算の結果、低波数領域 ( $130 \text{ cm}^{-1}$  以下) のピークは主に分子間の並進及び回転のモードであることがわかった。ビオチンではこの領域に側鎖のねじれモード



**Fig. 2.** THz Spectra of Ascorbic Acid at Room Temperature (left) and 77 K (right).

( $58.3 \text{ cm}^{-1}$   $\tau$ (-COOH)) が観測された。また、ピリドキシン塩酸塩以外は最低波数のピークに水素結合の伸縮振動は含まれていなかった。図 2 には 5 種の水溶性ビタミンの結果のうち、アスコルビン酸の室温と 77 K の THz スペクトルを示す。温度を下げると、ピークは鋭くなり、高波数側にシフトし、いくつかの新たなピークが現れた。

分子間水素結合の伸縮振動は分子間並進及び回転モードとともに現れ、水素結合の結合強度と水素結合で繋がれた部分の質量に依存し、一定の振動数領域に観測されることがわかった。また、 $50\text{--}90 \text{ cm}^{-1}$  に観測される弱い水素結合の伸縮振動は鋭い半値全幅と  $4\text{--}10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  のモル吸光係数を持つことが分かった。

#### 【参考文献】

[1] M. Takahashi, N. Okamura, X. Fan *et al.* *J. Phys. Chem. A* **121** 2558 (2017).