

## 研究報告 17

分子動力学法による飽和炭化水素のテラヘルツ誘電応答の  
微視的起源**Microscopic approach of terahertz dielectric response of saturated  
hydrocarbon by molecular dynamics simulation**

常見 太基<sup>1</sup>、林 正剛<sup>1</sup>、山本 晃司<sup>2</sup>、福井 一俊<sup>1</sup>、  
谷 正彦<sup>2</sup>、玉井良則<sup>3</sup>

Daiki Tsunemi, Shogo Hayasi, Kohji Yamamoto, Kazutoshi Fukui,  
Masahiko Tani, and Yoshinori Tamai

<sup>1</sup>福井大学工学部電気・電子工学科

*Department of electrical and electronics Engineering, Faculty of Engineering,  
University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan*

<sup>2</sup>福井大学遠赤外線領域開発研究センター

*Research Center for Development of Far-Infrared Region,  
University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan*

<sup>3</sup>福井大学工学部物理工学科

*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,  
University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo Fukui 910-8507, Japan*

**Abstract**

We have investigated the terahertz dielectric responses of saturated hydrocarbon of *n*-hexane, 2-methylpentane and cyclohexane using molecular dynamics simulation. For cyclohexane, the vibrational density of state obtained from the velocity autocorrelation function can partly explain the spectral shape of the imaginary part of the terahertz dielectric function. However, we failed in reproducing the terahertz spectral dependence on branching structures for normal alkane. The results indicate that the simple charge distribution should be modified in MD simulation to represent ultrafast behavior of saturated hydrocarbon.

## 1. はじめに

近年、通信情報量の急増に伴ってデバイスの高周波化が進んでおり、特に、情報通信分野では、テラヘルツ波の高い周波数を利用した超高速・大容量の無線通信が有望視されている。高周波伝達特性は、内外部導体の形状や材質のほかに、絶縁体などの誘電特性によって決まる。そのため、高周波領域での誘電特性を知ることは高周波数電波の伝送損失を減少させる材料を選択する際に重要である。

本研究室では、これまでに、飽和炭化水素溶媒のテラヘルツ時間領域分光研究を行ってきた。6原子の炭素原子をもつ、4つの飽和炭化水素 (*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、シクロヘキサン) に対して、

- (1) 環状分子のシクロヘキサンの誘電率虚部スペクトルは、 $50\text{ cm}^{-1}$  付近にブロードなピークを示す。一方、直鎖状分子 (*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン) では、 $100\text{ cm}^{-1}$  付近にブロードなピークを持つ。
- (2) 直鎖状分子でも、枝分かれの位置が異なると、 $50\text{ cm}^{-1}$  よりも低周波数領域のスペクトル形状が異なる。特に、非対称の位置にメチル基の枝分かれをもつ2-メチルペンタンは、周波数が低くなるに従って誘電率虚部の値が大きく増加する。
- (3) 3-メチルペンタンは、2-メチルペンタンと同様にメチル基の枝分かれを持つが、低周波数領域の誘電率虚部は2-メチルペンタンのように低周波数で大きく増加することなく、枝分かれのない *n*-ヘキサンのそれに近いスペクトル形状をもつ。

ことがわかっている<sup>[1]</sup>。これらのことから、分子形状やメチル基の枝分かれの位置に関する分子構造の対称性と、テラヘルツ領域のスペクトルが相関していることが示唆されている。

本研究では、分子動力学 (MD) 法<sup>[2,3]</sup>を用いて、テラヘルツ領域のスペクトルと分子構造との微視的相関について調べた。*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、シクロヘキサン (図1) に対して MD 計算を行い、テラヘルツ赤外吸収スペクトルとテラヘルツ領域の状態密度を計算した。シミュレーションで得られたこれらのスペクトルと、実測されたテラヘルツ誘電率虚部のスペクトルの比較を行った。

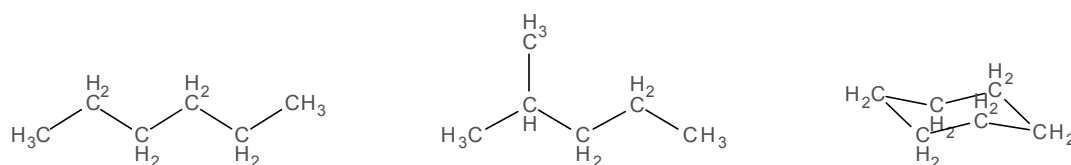


図1 飽和炭化水素の分子構造：(a) *n*-ヘキサン、(b) 2-メチルペンタン、(c) シクロヘキサン

## 2. 実験

常温・常圧で測定した  $n$ -ヘキサン、2-メチルペンタン、シクロヘキサンのテラヘルツスペクトルと比較を行うため、圧力を 1 気圧、温度を 300 K、分子数を 100 分子で一定にした NPT アンサンブル MD シミュレーションを行った。水素原子は他の原子と比べ非常に高速で運動するため、飽和炭化水素の C-H 伸縮振動 ( $2840 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) などの水素原子の運動を直接再現するには、非常に小さな時間発展幅 (タイムステップ) で MD シミュレーションを行うことが必要となり、ナノ秒程度の MD シミュレーションを行うには非常に多くの時間を要する。本研究では、テラヘルツ領域にあらわれる分子側鎖や分子全体の運動に着目するため、本シミュレーションでは水素原子を含む化学結合の結合長を拘束する SHAKE 法を用いて計算を行い、計算量を軽減した。分子力場データベースには OPLS-AA 05<sup>[4]</sup>を使用した。それぞれの分子系の MD 計算はタイムステップで 0.001ps で行い、全時間で 1000 ps の時間発展を計算した。

自己拡散係数  $D$  は、次の式から計算した。

$$D = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_G(t) - \mathbf{r}_G(0)|^2 \rangle$$

ただし、 $\mathbf{r}_G(t)$  は、時刻  $t$  における各分子の重心の位置ベクトルである。

また、吸収スペクトル  $\alpha(\omega)$  は、次の式を用いて計算した<sup>[5-7]</sup>。

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\beta}{6\varepsilon_0 c V n(\omega)} \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle$$

ここで、 $\omega$  は角周波数、 $n(\omega)$  は屈折率、 $V$  は体積、 $\mathbf{M}(t)$  は全双極子モーメントである。 $\varepsilon_0, \hbar, c, \beta (= 1/k_B T)$  は、通常の物理定数である。全双極子モーメントの自己相関関数のフーリエ変換、つまり、線形関数  $I_{MM}(\omega)$  は、

$$I_{MM}(\omega) = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle$$

と表わされ、吸収スペクトルは線形関数に比例する。

振動状態密度 (vibrational density of state, VDOS)  $G(\omega)$  は、次の式を用いて計算した。

$$G(\omega) = \frac{1}{3} \sum_j \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle$$

ここで、 $\mathbf{v}_j(t)$  は  $j$  番目の原子の速度である。振動状態密度は、すべての原子に対する速度自己相関関数のフーリエ変換したスペクトルに比例する。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 MD シミュレーションの評価

シミュレーションから得られた。 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタンの密度と拡散係数を表1に示す。また、比較のため、これらの文献値も併せて表1に示す<sup>[8,9]</sup>。密度の実験値との誤差は最大で2.5%であり、拡散係数の実験値からの誤差は最大で34.7%である。本シミュレーションは、静的物性値である密度と動的物性値である拡散係数を再現できているといえる。よって、MDシミュレーションで得られたテラヘルツ赤外吸収スペクトルとテラヘルツ領域の状態密度を、実測のテラヘルツスペクトルと比較して議論することが妥当である。

表1 密度と拡散係数

	$n$ -ヘキサン		シクロヘキサン		2-メチルペンタン	
	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
文献値	0.654	$4.0 \times 10^{-9}$	0.773	$1.5 \times 10^{-9}$	0.648	$4.6 \times 10^{-9}$
計算値	0.638	$3.3 \times 10^{-9}$	0.753	$1.0 \times 10^{-9}$	0.647	$3.0 \times 10^{-9}$

#### 3-2. MD シミュレーションから計算された線形関数

図2に、MDシミュレーションの結果から計算した、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタンの線形関数  $I_{\text{MM}}(\omega)$  を示す。すべての飽和炭化水素の線形関数は、テラヘルツ領域に白色的な応答を示している。これは、MDシミュレーションから得られた全双極子自己相関関数が数10 fsの緩和時間で減衰しているからである。その結果、線形関数は、低周波数領域から、緩和時間の逆数、つまり、数10 THz (数1000  $\text{cm}^{-1}$ ) までの白色的な応答を示す。吸収スペクトルが線形関数に比例するので、吸収スペクトルも低周波数領域から中赤外領域におよぶ連続的な吸収帯が存在することになる。しかし、図3に示すように、実測された  $n$ -ヘキサン、2-メチルペンタン、シクロヘキサンのテラヘルツ誘電率虚部のスペクトルでは、ブロードなピークや、低周波数側の急激な応答の増加などが観測されている。つまり、構造をもったスペクトル線形を、MDシミュレーションで再現することができていない。

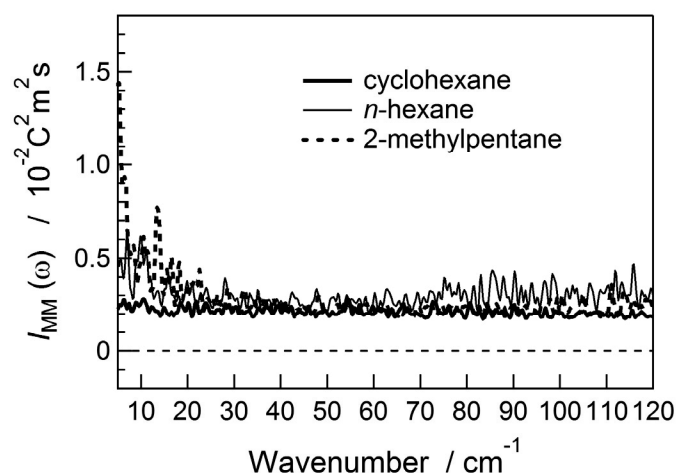


図2 MDシミュレーションから導出した飽和炭化水素の線形関数。

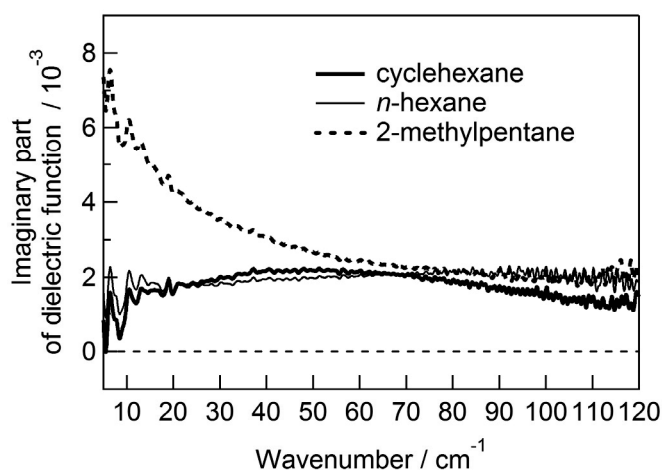


図3 テラヘルツ領域の複素誘電率虚部のスペクトル（実測データ）。

### 3-3. MDシミュレーションから計算された振動状態密度

図4に、MDシミュレーションの結果から計算した、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタンの規格化した速度自己相関関数を示す。シクロヘキサンの速度自己相関関数は0.4 ps付近で最小値をもち、1 ps程度の振動成分が存在することが分かる。一方、*n*-ヘキサンや2-メチルペンタンの速度自己相関関数は、シクロヘキサンのそれと比較して、振動成分が小さく、またその周期は大きくなっており、緩和が主な寄与となっている。

図5に、図4から計算した振動状態密度を示す。シクロヘキサンの振動状態密度に、30 cm<sup>-1</sup>付近にブロードなピークが表れている。これは、シクロヘキサンの速度自己相関関数に見られた、1 ps程度の振動成分に起因する。一方、*n*-ヘキサンや2-メチルペ

ンタンでは、速度自己相関関数の主な成分が緩和であったことを反映したデバイ型のスペクトル線形を示す。

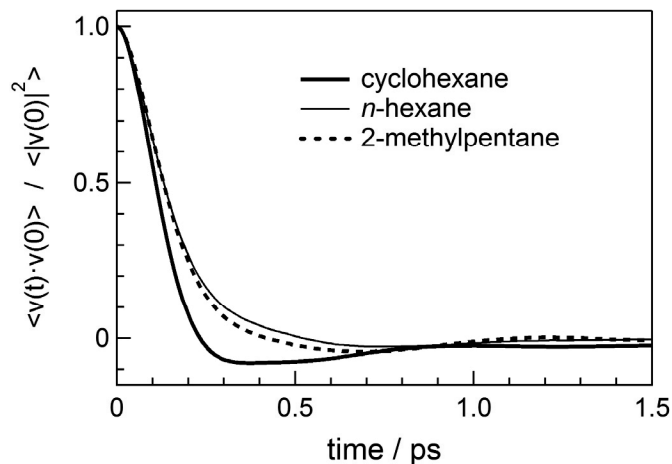


図4 MDシミュレーションから導出した飽和炭化水素の速度自己相関関数。

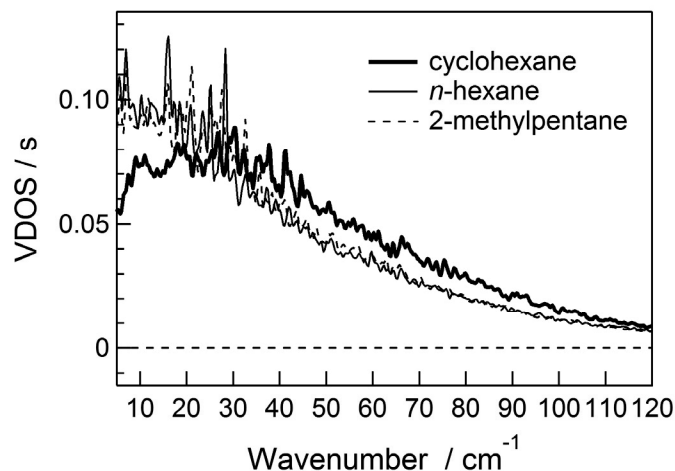


図5 MDシミュレーションから導出した飽和炭化水素の振動状態密度。

振動状態密度（図5）と実測したテラヘルツ誘電率虚部のスペクトル（図3）を比較すると、テラヘルツ領域にあらわれるシクロヘキサンのブロードなピークは、MDシミュレーションで比較的良好に再現できている。しかし、2-メチルペンタンの複素誘電率の虚部に対して、低周波域に見られる大きな吸収増加を再現することはできていない。また、直鎖状分子の *n*-ヘキサンと2-メチルペンタンの複素誘電率の虚部スペクトルの差異は、振動状態密度では全く説明することができない。

本研究で使用した力場では、水素原子の電荷として、0.06倍の電荷素量（+0.06 *e*）が一律に割り与えられている。また、炭素原子の電荷は、炭素原子とそれに直接結合し

ている水素原子の総電荷が打ち消し合うように与えられている。つまり、炭素原子の電荷は、直接結合している水素原子の個数  $n$  と水素原子の電荷 ( $+0.06 e$ ) の積の符号を反転させた電荷に等しい ( $-0.06 e \times n$ )。その結果、鎖状のアルカンの端の部分 ( $-\text{CH}_3$ ) とメチレン部分 ( $-\text{CH}_2-$ ) の CH 基に対して、C-H の双極子モーメントは同じ大きさになる。双極子の大きさが均一であり、かつ、それぞれの CH 基が分極しないことから、CH 基の双極子モーメントがランダムな方向を向き、その結果、系全体の双極子の大きさが実際より小さく見積もられ、アルカンの実測したテラヘルツ誘電率虚部のスペクトルが再現できなかったものと考えられる。この問題を解決するためには、量子化学計算によって、

- (1) 各原子の正確な電荷量を取り入れた力場
- (2) CH 基の分極効果を取り入れた力場

の改良を行うことが必要であると考えられる。

## 5、結論

本研究で、テラヘルツ時間領域分光法で得られた飽和炭化水素のスペクトルの吸収と分子構造との相関に関して、MD シミュレーションを用いて調べた。

MD シミュレーションから、環状になると振動的振る舞いが現れ、テラヘルツ領域にブロードなスペクトル形状を与えることが示唆された。ただし、直鎖アルカンの枝分かれ構造に依存したテラヘルツ誘電スペクトルの差異は、現時点では再現することができなかった。今後、量子化学計算によって、力場を改良した MD シミュレーションを行う必要があると考えられる。

## 参考文献

- [1] 伊藤 浩克：平成 21 年度電気・電子工学科卒業論文「テラヘルツ時間領域分光法による炭化水素有機溶媒のスペクトルの研究」
- [2] 長岡 正隆：分子シミュレーションビギナーズマニュアル、講談社 (2008).
- [3] 岡崎 進：コンピュータシミュレーションの基礎、化学同人 (2000).
- [4] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- [5] R. G. Gordon, *Adv. Magn. Reson.*, **3**, 1 (1968).
- [6] D. A. McQuarrie, “*Statistical Mechanics*,” HarperCollins, New York (1976).
- [7] B. J. Berne, “Time-dependent properties of condensed media,” in “*Physical Chemistry, an advanced treatise*,” ed. by D. Henderson, Academic Press, New York (1971), Vol. 8B, pp. 539–716.
- [8] Makio Iwahashi and Yasutosi Kawahara, *J. Oleo, Sci* **56**, 443 (2007).
- [9] S. Azizian and N. Bashavard *J. Chem. Eng. Data* **53** 2919 (2008).