

3E17 2成分混合液体の構造の微視的不均一性による振動スペクトルの変化の理論的解析

(静岡大教育) ○ 鳥居 肇

[序]

多くの実在混合液体の熱力学的性質は、多かれ少なかれ理想溶液とは異なるが、その相違が特に大きいものについては、液体構造の微視的不均一性との関連が、Kirkwood-Buff理論 [1] に基づいて議論されている。液体構造を直接的に検討するために、X線および中性子線回折法、さまざまな分光法、および計算科学的手法を用いた研究も多く行われている。しかし、例えばメタノール/水混合液体について、最近の中性子線回折測定からは十分に大きな微視的不均一性の存在が示唆されている [2] のに対して、従来からの多くの研究（熱力学測定、X線回折、低振動数ラマンなど）ではその存在を示すような特徴が確認できない、といった相違があり、方法論的な展開をさらに進めることが、より明確な知見を得るためには必要であると考えられる。

振動スペクトルのノンコインシデンス効果 (NCE) は、同一モードに由来する赤外・等方性ラマン・異方性ラマンバンドの振動数位置が互いに異なる現象である。これは、振動モードに対する分子間相互作用の効果を“対角的”“非対角的”に大きく分けたときの“非対角的”（異なる分子の振動の間の直接的カップリングに起因する）に分類されるものであり、共鳴的な場合（振動カップリングの大きさが振動数差より大きい場合）に特に顕著に見られる。そのため2成分混合液体のNCEは、ほぼ完全に、同種分子の振動間のカップリングのみに起因し、化学的希釈のみならず同位体希釈（例えばアセトン- $^{12}\text{C}=\text{O}$ /アセトン- $^{13}\text{C}=\text{O}$ ）によっても大きさが減少する [3]。そこで、同種分子どうしの距離と相対的配向に関係する性質である、液体構造の微視的不均一性の評価においても、NCEの解析が有用と考えられる。

本研究では、この点について、モデル液体系を対象とした計算を行うことにより、検討した。

[計算方法・理論]

本研究で計算対象としたモデル液体系は、振動遷移双極子とラマンテンソルをもつ1次元振動子を埋め込んだ粒子から成るStockmayer流体であり、熱力学的状態として $(T^*, \rho^*) = (2.0, 0.9)$ を想定した $(T^* \equiv T/\varepsilon, \rho^* \equiv \rho\sigma^3)$ [4]。Lennard-Jonesおよびdipole-dipole相互作用パラメーターは、全粒子共通 ($\varepsilon = 150$ K, $\sigma = 4.2$ Å, and $\mu^* \equiv \mu(\varepsilon\sigma^3)^{1/2} = 2.5$) としたが、振動子の性質を表すパラメーター（力の定数、双極子微分など）は2種類用意し、想定したモル分率 ($x = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$) にしたがって各分子に割り当てた。液体構造の微視的不均一性の起源となる、同種分子どうしの選択的溶媒和をこのモデル液体系でシミュレートするため、第1溶媒和層内の同種分子どうしのみ働く仮想エネルギー (virtual energy of self association, VESA) を設定し、振動子の性質を表すパラメーターの割り当てを、この仮想エネルギー値を参照して行った。つまり、粒子の位置と配向は、 ε, σ, μ で決まるエネルギーを基にモンテカルロ法でサンプリングし、分子種の割り当ては、それとは別のエネルギースケールを参照したモンテカルロ計算により行った。これにより、液体構造の微視的不均一性に由来するスペクトル上の特徴を、他の要因によるものと区別して検討することができる。

分子間の振動カップリングは、遷移双極子カップリング (transition dipole coupling, TDC) メカニズムにより定まるものとした。これは、NCEが大きな値をとる振動モード (C=O伸縮, O-H伸縮など) に典型的な振動カップリングメカニズムである。このメカニズムに基づいて振動ハミルトニアンを構築し、対角化することにより、液体全体の振動モードを計算した。これと強度の因子（遷移双極子およ

びラマンテンソル) を掛け合わせることで、スペクトルを計算した。

[結果と考察]

分子種1の分子どうしに働くVESAを $VESA_{11} = -0.4 kT$, モル分率を $x_1 = 0.5$ と設定した時の動径分布関数を図1上側に示す。分子種1 同士及び分子種2 同士の局所モル分率 x_{11}^I 及び x_{22}^I が、液体全体のモル分率 x_1 及び $x_2 (= 0.5)$ より大きくなっていることがわかる。このケースでは、液体構造の微視的不均一性は第2溶媒和層に及んでいる。この液体構造を基に計算した赤外・偏光ラマンスペクトルを図1下側に示す。 $\tilde{\nu}_{NCE(aniso-iso)} \equiv \tilde{\nu}_{aniso} - \tilde{\nu}_{iso}$ 及び $\tilde{\nu}_{NCE(IR-iso)} \equiv \tilde{\nu}_{IR} - \tilde{\nu}_{iso}$ と定義されるNCEが、両方の分子種の振動バンドに明瞭に見られる。

NCE の大きさの相対値 (純液体の値で除した値) と局所モル分率の濃度依存性を、図2に示す。VESA の絶対値が大きくなるに伴い、直線的振舞いからのずれが明瞭となることがわかる。ここで特徴的なのは、NCE 相対値の濃度依存性を示す曲線が、両方の分子種の振動バンドについて上に凸となることである。NCE 相対値の濃度依存性の非直線的振舞いは、両分子種の極性が異なる時にも見られるが、このときには極性の大きい分子種の振動バンドの NCE が上に凸、極性の小さい分子種の振動バンドの NCE が下に凸の曲線を描く [5]。実在混合液体では、液体構造の微視的不均一性を NCE の振舞いから評価する場合に、極性の相違も同時に考慮する必要があるが、NCE の濃度依存性が、極性の小さい分子種の振動バンドについても上に凸となれば、液体構造に微視的不均一性が存在することを示唆するものと考えられる [6]。

- [1] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951).
 [2] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Nature* **416**, 829 (2002). [3] M. Musso, M. G. Giorgini, H. Torii, R. Dorka, D. Schiel, A. Asenbaum, D. Keutel, and K.-L. Oehme, *J. Mol. Liq.* **125**, 115 (2006). [4] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2103 (2004). [5] D. E. Logan, *Chem. Phys.* **131**, 199 (1989). [6] H. Torii, *J. Chem. Phys.*, in press.

図2 : NCE 相対値 (空色実線) と局所モル分率 (黒色破線) の濃度依存性。参照として、直線的振舞いを黒色点線で示す。

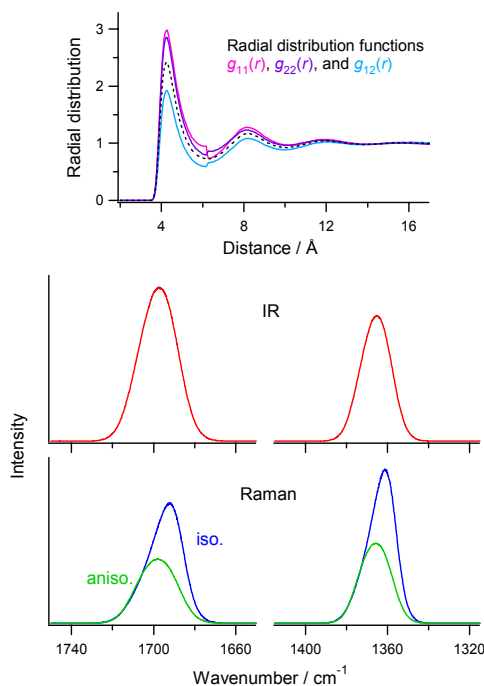


図1 : $VESA_{11} = -0.4 kT$, モル分率 $x_1 = 0.5$ と設定した時の動径分布関数 (上側, カラー曲線) 及び赤外・偏光ラマンスペクトル (下側)。上側の黒色破線は $VESA = 0$ の場合の動径分布関数を表す。

