

## 1P030

第一原理非調和振動状態計算による振動エネルギー緩和のダイナミクス  
(理研・田原分子分光<sup>1</sup>, 山梨大・燃研<sup>2</sup>) ○服部達哉<sup>1</sup>, 八木清<sup>2</sup>, 田原太平<sup>1</sup>

**【序】** 振動エネルギー緩和は、あらゆる化学現象におけるエネルギー散逸機構の一つである。とりわけ、凝縮系や生体分子といった分子高次系での基礎的なエネルギー移動過程に関与していることから多数の実験・理論研究がなされている。しかしながら、その素過程の理解は十分とはいえない。振動緩和には非調和性を考慮に入れることが不可欠であり、本研究では第一原理的に非調和性を考慮した振動固有状態を求め、その時間発展によって振動エネルギー緩和の実時間ダイナミクスを評価した。本手法では経験的パラメータによらず、全振動モード間での振動緩和過程を追跡することが可能である。

凝縮相の振動緩和については、赤外レーザーで特定の振動バンドをポンプした後、他の振動モードのポピュレーションをアンチストークスラマン分光でプローブする手法が多数行われている。しかしながら、全てのモードについてエネルギー緩和をプローブすることは原理的に不可能であり、大部分のエネルギー緩和については未だ本質的理解には至っていない。本研究では、凝縮相メタノールの振動緩和を、時間依存非調和振動状態計算によって検討した。実験的には、例えば、初期状態から次のモードへのエネルギー緩和（第一段階）として  $\nu_a(\text{CH}) \rightarrow \delta(\text{CH})$  or  $\delta(\text{OH})$  (0—1 ps),  $\nu(\text{OH}) \rightarrow \nu(\text{CH})$  (0—1 ps) といったエネルギー緩和が示唆されている[1]。

**【計算手法】** 構造最適化、調和振動計算は MP2/cc-pVTZ で行い、非調和振動状態は Yagi らの開発した SINDO[2] を用いた。3 体項までを含む 4 次テイラー展開ポテンシャル(QFF)と、3 体項までの高次項を厳密に全振動自由度でグリッド計算したポテンシャル(Direct)を得た。振動緩和計算には、振動配置間相互作用法(Vibrational Configuration Interaction: VCI)によって非調和振動固有状態を得た後、その固有状態を時間発展させることで振動緩和ダイナミクスを評価した。

**【結果】** 図 1 は  $\nu_a(\text{CH})$  を初期状態とした、各振動モードのポピュレーションの時間変化を表している。いずれの場合も、0.2 ps 程度で初期状態が  $\nu_a(\text{CH}) \rightarrow 2\delta_a(\text{CH})$ ,  $2\delta_s(\text{CH})$ ,  $\nu_s(\text{CH})$  へと緩和した。  $\nu_a(\text{CH})$  のポピュレーションは  $\sim 1.4$  ps で最小となり、他モードのポピュレーション同様、以後は振動を繰り返す。なお、いずれの場合も緩和に関与するモードは同様であったが、Direct ポテンシャルを用いた方がより多くの状態（低振動数モードの高振動励起状態）への振動緩和が見られた。本研究では単一メタノール分子を扱っているため、他にエネルギー散逸し得ないため、分子内でのみエネルギーのやり取りが起こる。そのために、カップリングの強い特定モード間でのみ、ポピュレーションが振動すると考えられる。また、例えば、  $2\delta_a(\text{CH})$ ,  $2\delta_s(\text{CH})$ ,  $\nu_s(\text{CH})$  がさらに他モード、他状態に緩和するにはさらに高次の非調和項が必要であるため、現在の計算では初期状態から次のモードへの第一段階の緩和に対応する結果と考えられる。図には初期状態のポピュレーションに対して、1%以上の割合を有する状態の

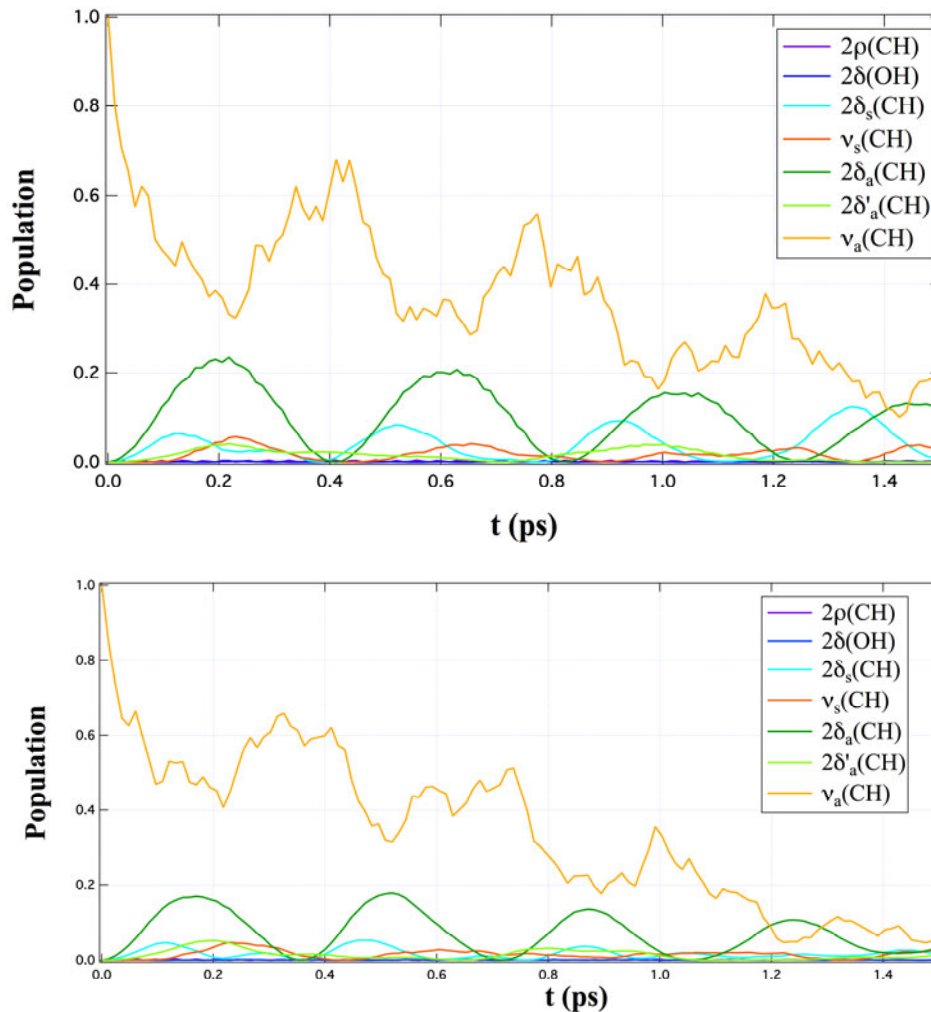


図1 初期状態を $v(\text{CH})$ とした振動緩和計算結果。上図：QFF, 下図：Direct.

み表示した。残りのエネルギーは図に示していない状態に流れている。また、実験では $\delta(\text{OH})$ への緩和が観測されているが、本研究ではいずれの手法においても、 $2\delta(\text{OH})$ がポピュレーションは初期状態に対し 0.1 %程度を最大とした推移を示し、 $\delta(\text{OH})$ への緩和は見られなかった。

実験では、1 ps 程度での緩和 $v_a(\text{CH}) \rightarrow \delta(\text{CH})$  or  $\delta(\text{OH})$ がまず観測されているが、計算結果はまず 1 ps 以内で対応する倍音へと緩和することが示唆された。実験的制約から倍音のポピュレーション変化は得られていないが、初期状態とのエネルギー差が小さいことから倍音への緩和がエネルギー緩和に寄与している可能性が大きいと示唆されている。本研究で、その可能性を初めて定量的に議論できるようになったといえる。

今後、系に何らかの形で熱浴を導入し、非調和カップリングの強いモード間のみ選択的に計算に取り込めば、より高次のエネルギー緩和（実験の第二、三段階振動緩和に対応）を定量的に評価できると考えられる。

- 【文献】 [1] L. K. Iwaki and D.D. Dlott; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9101.  
 [2] K. Yagi, SINDO Version 2.2, 2008.