

3E09 *N,N*-ジメチルホルムアミド同位体混合液体の1次元・2次元振動スペクトルにおける振動バンドの融合と強度分布の偏りに関する理論的解析

(静岡大教育, ボローニャ大, ザルツブルク大)

○ 鳥居 肇, Maria Grazia GIORGINI, Maurizio MUSSO

[序]

アセトンの C=O 伸縮振動など, 大きな双極子微分 ($\partial\mu/\partial Q$) をもつ振動モードは, 周辺分子・官能基に由来する静電的環境に応じた振動数シフトを示すほか, 遷移双極子カップリング (transition dipole coupling, TDC) メカニズムによって, 分子間に振動カップリングを生ずる。そのため, このモードの振動励起は, 系内のある程度の空間領域に非局在化する。この非局在化の効果は, 振動数領域分光のシグナル上においてはノンコインシデンス効果 (赤外・等方性ラマン・異方性ラマンバンドが, 同一振動モードに由来するものであっても, 異なる振動数位置に現れる現象) などとして, 時間領域分光のシグナル上においては過渡赤外吸収強度異方性の速い減衰として見ることができる [1]。

希釈により, 同一分子種の分子間の距離を離すと, 多くの場合, 振動カップリングが小さくなるため, 非局在化の効果も小さくなる [2]。しかし, 双極子微分が大きい振動モードが, 異分子種間でも互いに近い振動数位置にある場合には, その程度に応じて振動カップリングが起こる。従来, このような異分子種間の弱共鳴的振動カップリングの効果は, あまり多くは解析されていないが, 同種分子間とは異なる興味深い現象を分光シグナル上に見出すことができると期待できる。

本研究では, *N,N*-dimethylformamide (DMF) の normal/¹³C=O 及び normal/*d*₁ 混合液体の 1 次元偏光ラマンスペクトルを対象に, C=O 伸縮モードの弱共鳴的振動カップリングに由来する現象 (バンドの融合と強度分布の偏り) を実験・理論両面から解析する。さらに同じ振動ハミルトニアンを用いて 1 次元・2 次元赤外スペクトルを計算し, 相当する現象の観測可能性を検討する。

[計算方法]

1 次元赤外・ラマンスペクトルの計算は, 以前の DMF 純液体の場合 [3] と同様, 時間領域計算法により行った。つまり, 128 分子系 ($N=128$) を対象に, $T=293$ K, $\Delta t=2$ fs の設定で約 17.7 ns の MD 計算を行い, 得られた構造時系列をもとに, C=O 伸縮モード群の振動ハミルトニアンを構築し, 振動波動関数を時間発展させることにより, 1 次元赤外・ラマンスペクトルを計算した。振動ハミルトニアン構築に必要な, 振動モードの性質を表すパラメーターは, DMF 孤立分子を対象とした MP3/6-31+G(2df,p) レベルでの MO 計算を参照して決定した。

2 次元赤外スペクトルも同様に, 時間領域計算法により計算した。純液体の場合 [3] には $N=32$ としたが, 本研究では混合液体を扱うことから, なるべく大きい系が望ましいということと, 実際の計算実行可能性の兼ね合いから, $N=64$ とした。2 次元赤外スペクトルの計算では, 2 量子振動励起状態 [状態数 = $N(N+1)/2$] の時間発展を露に取り扱うため, 計算時間のスケールは単純には $\sim N^6$ となる。ここでは, 2 量子振動励起状態の振動ハミルトニアンが, TDC メカニズムに基づくと, 非零の要素が各行各列高々 $2N-1$ 個の (N が十分に大きければ) 疎行列であることを利用して, 計算時間の短縮を図った。

[結果と考察]

DMFのnormal/¹³C=O及びnormal/d₁混合液体のC=O伸縮領域の計算ラマンスペクトルを図1に示す。前者では、両分子種のバンドは別々に現れているが、例えばモル分率 $x_{\text{normal}} = 0.5$ でも両バンドの強度比は1:1から大きく外れており、分子種間の振動カップリングによって強度分布に偏りが生じていることがわかる。後者では、 $x_{\text{normal}} = 0.75$ において肩が現れるが、融合したバンドが現れており、振動カップリングの効果が顕著であることがわかる。これらは、モデル混合液体系を対象とした計算から得られた、混合した両分子種の振動数差とバンド幅を変数としたバンド形状のマップ[4]と合致する。また、実測スペクトルの様子を良く説明する。実測スペクトルでは、低振動数モードの倍音・結合音バンドも現れるが、この計算スペクトルをもとに整理して理解することが可能である。

これらのうちnormal/d₁の1:1混合液体の1次元・2次元スペクトルを図2左に示す。2種の純液体のスペクトルを1:1で加算したもの(図2右)との差は、主として両分子種間の振動カップリングに由来する。等方性ラマンスペクトルでは、分子種間の振動カップリングによって振動バンドの融合が起こるが、1次元・2次元赤外スペクトルでは、2つのバンドがむしろ明瞭化している。また、2次元赤外スペクトルでは、分子種間の振動カップリングに由来すると考えられる非対角バンドが見られる。したがって、分子種間の振動カップリングの効果は、2次元赤外スペクトルでも観測できると言える。

[1] H. Torii, in *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*, edited by J. Samios and V. A. Durov, p. 343 (2004).

[2] 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).

[3] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4822 (2006).

[4] H. Torii, Y. Osada, and M. Iwami, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 1592 (2008).

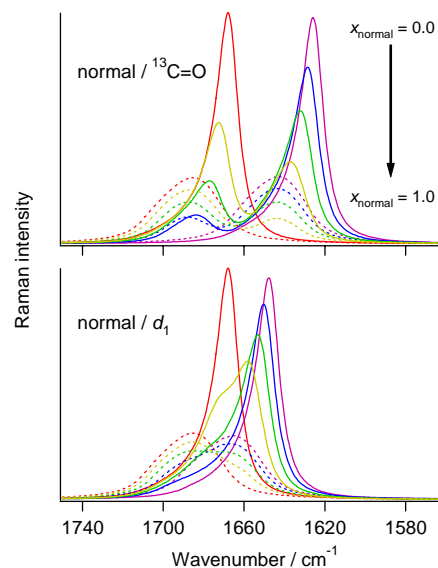


図1: DMFのnormal/¹³C=O及びnormal/d₁混合液体のC=O伸縮領域の計算ラマンスペクトル。実線は等方性ラマン, 点線は異方性ラマンであり, 赤: $x_{\text{normal}} = 1.0$, 黄: $x_{\text{normal}} = 0.75$, 緑: $x_{\text{normal}} = 0.5$, 青: $x_{\text{normal}} = 0.25$, 紫: $x_{\text{normal}} = 0.0$ である。

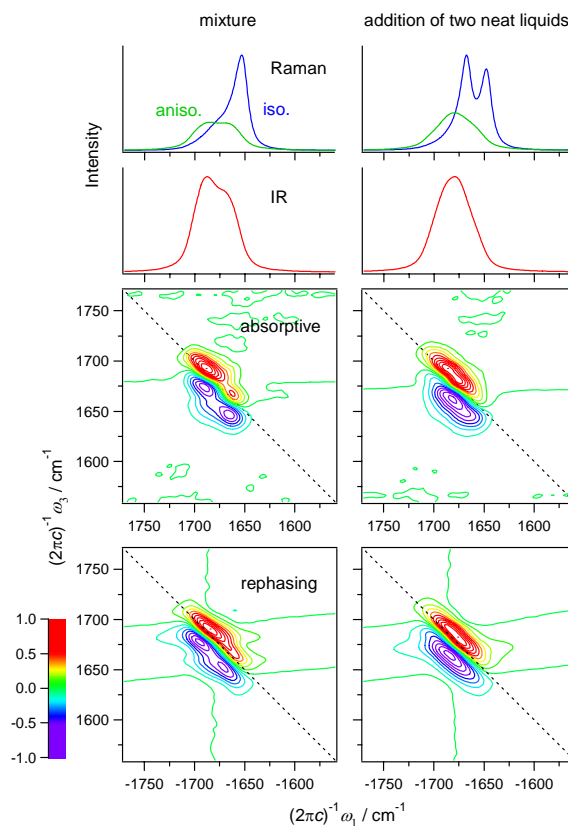


図2: DMFのnormal/d₁混合液体(1:1)のC=O伸縮領域の1次元・2次元スペクトル(左)と、2種の純液体のスペクトルの和(右)。