

液体メタノールの C-H 伸縮振動領域に対する 赤外吸収, ラマン, 和周波スペクトルの統一的理解

(東北大院・理) ○石山達也, Vladimir V. Sokolov, 森田明弘

【序】有機液体, polymer, surfactant など, アルキル鎖を含む分子は我々の身のまわりにおいて重要な分子である。それらの分子はメチル基(CH₃)とメチレン基(CH₂)を有しており, それらのバルク液体中での構造解析には, 古くから赤外吸収, ラマンスペクトルのような分光学的手法が C-H 伸縮振動領域に対して広く用いられてきた。最近では, 液体界面構造に関して 2 次の光学応答に起因して発生する振動和周波スペクトルによる解析も広く行われている。しかし, これらアルキル基の C-H 伸縮振動領域のスペクトルは 2800-3000cm⁻¹ において複雑に重なり合っており, 特に対称伸縮, 反対称伸縮振動モードに対してフェルミ共鳴による効果がどのように影響を及ぼしているのかを実験のみから明らかにすることは難しい。それ故に, C-H 伸縮振動領域のピークの帰属に関して, いくらか異なった解釈が存在する[1-4]。本研究はこれまで, 最も基本的なメタノール分子に対して, 量子化学計算に基づく分子モデリングと分子動力学(MD)シミュレーションにより上記の問題を明らかにすべく, 本討論会で何度か発表を行ってきた。今回は, この問題に対して一区切りの結論が得られたのでそれを報告したいと思う[5]。

【MD シミュレーションにおけるフェルミ共鳴項の取り扱い】

本 MD シミュレーションで用いたメタノールモデルの分子内ポテンシャルは以下のよう
に書かれる。

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i c_i S_i^2 + \sum_{i,j,k} \kappa_{ijk} S_i S_j S_k + \dots \quad (1)$$

ここで, $S_i (i=1\sim 12)$ はメタノール分子の内部座標であり(ここで, S_2, S_9 :C-H asym-str., S_3 :C-H sym-str., S_4, S_{10} :C-H asym-bend., S_5 :C-H sym-bend.と定義する), (1)式右辺第 1 項は内部座標に対する調和ポテンシャル部分, 第 2 項は非調和カップリング項であり, フェルミ共鳴に関係する項である。メチル基の対称性(pseudo C_{3v})を仮定すれば, フェルミ共鳴項は,

$$\sum_{i,j,k} \kappa_{ijk} S_i S_j S_k = \kappa_1 (2S_9 S_4 S_{10} + S_2 S_{10}^2 - S_2 S_4^2) + \kappa_2 (S_3 S_4^2 + S_3 S_{10}^2) + \kappa_3 S_3 S_5^2 + \kappa_4 (2S_2 S_4 S_5 + 2S_9 S_5 S_{10}) \quad (2)$$

の形に縮約される。ここで右辺第 1 項は反対称変角と反対称伸縮とのカップリング項, 第 2 項は反対称変角と対称伸縮, 第 3 項は対称変角と対称伸縮, そして第 4 項は反対称変角と対称変角と反対称伸縮のカップリング項を表している。式(1)のパラメータ c_i は実験あるいは電子状態計算に基づいて決定され, 式(2)の κ は量子補正(下記参照)を考慮した形で電子状態計算に基づいて決定される。B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで計算された $\kappa_1 \sim \kappa_4$ の値はそれぞれ, $\kappa_1 = -0.000601$, $\kappa_2 = 0.01840$, $\kappa_3 = -0.04912$, $\kappa_4 = -0.02102$ となった。最も主要な項は κ_3 であることがわかり, 対称変角と対称伸縮のカップリング項がフェルミ共鳴項の中で最も大きな寄与を与えることがわかる。発表では, フェルミ共鳴による対称伸縮モードのピーク分裂の様子も報告する。

【フェルミ共鳴項の量子補正について】

ここでは簡単のため 2 モード(モード 1, モード 2)の混合について考える. それぞれのモードの振動数を ω_1, ω_2 とし, $\omega_1 \approx 2\omega_2$ を仮定する. フェルミ共鳴項を含めた系のハミルトニアンは,

$$H = \frac{1}{2}(p_1^2 + \omega_1^2 q_1^2) + \frac{1}{2}(p_2^2 + \omega_2^2 q_2^2) + \kappa q_1 q_2^2 \quad (3)$$

と書ける. ここで q_1, q_2 は座標, p_1, p_2 は共役運動量であり, κ はカップリングパラメータである. 一次摂動の範囲で, 式(3)のハミルトニアンのもとで量子系と古典系のモード 1 の時間相関関数は以下のように書かれる.

$$\begin{cases} \sim \exp(i\omega_1 t) + \frac{\hbar |\kappa|^2}{\omega_1^3 (\omega_1 - 2\omega_2)^2} \exp(2i\omega_2 t) & (\text{quantum}) \\ \sim \exp(i\omega_1 t) + \frac{3k_B T |\kappa(\text{eff})|^2}{\omega_1^4 (\omega_1 - 2\omega_2)^2} \exp(2i\omega_2 t) & (\text{classical}) \end{cases} \quad (4)$$

ここで重要なことは, $\kappa(\text{eff}) = \sqrt{\hbar \omega_1 / (3k_B T)} \kappa$ の関係を古典系に使用すれば, 式(4)の摂動項が量子系と一致することである. このような量子補正は 3 モード混合においても同様の手法で導出することができ, $\kappa(\text{eff}) = \sqrt{\hbar \omega_1 / (2k_B T)} \kappa$ の関係が導かれる[5]. 本研究では, この量子補正を式(2)の κ の計算に適用した.

【赤外吸収, ラマン, 和周波スペクトルの統一的理解】

図 1 に液体メタノールの振動スペクトルを示す. 本研究の結論としては, i) 2830cm^{-1} と 2940cm^{-1} の強い 2 つのピーク(図の破線)は, 対称伸縮モードと変角モード(主に対称変角モード)のフェルミ分裂によるピークに帰属すること, ii) 反対称伸縮モードは 2940cm^{-1} と 2980cm^{-1} 辺り(図 1 の一点鎖線)にあらわれ, それらは赤外吸収スペクトルでは強く, ラマンスペクトルでは非常に弱く, 和周波スペクトルでは中程度に i) のスペクトルに重なっていることが明らかとなった. なお和周波スペクトルでは 2980cm^{-1} の反対称伸縮モードが欠如しているように見えるが, これは対称伸縮モードと反対称伸縮モードが逆位相の関係になっていることから説明される[5]. 本講演では, これらの結論の導出過程について詳しく説明する予定である.

【参考文献】

- [1] Bertie, J. E. ; Zhang, S. L. *J. Mol. Struct.* **1997**, 413, 333.
- [2] Devendorf, G. S. ; Hu, M.-H. A.; Ben-Amotz, D. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10614., Arencibia, A. et al. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 214502.
- [3] Ma, G. ; Allen, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6343.
- [4] Superfine, R.; Huang, J. Y.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1066., Wang, H. et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, 24, 191.
- [5] Ishiyama, T.; Sokolov, V. V.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 024509. *ibid*, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 024510.

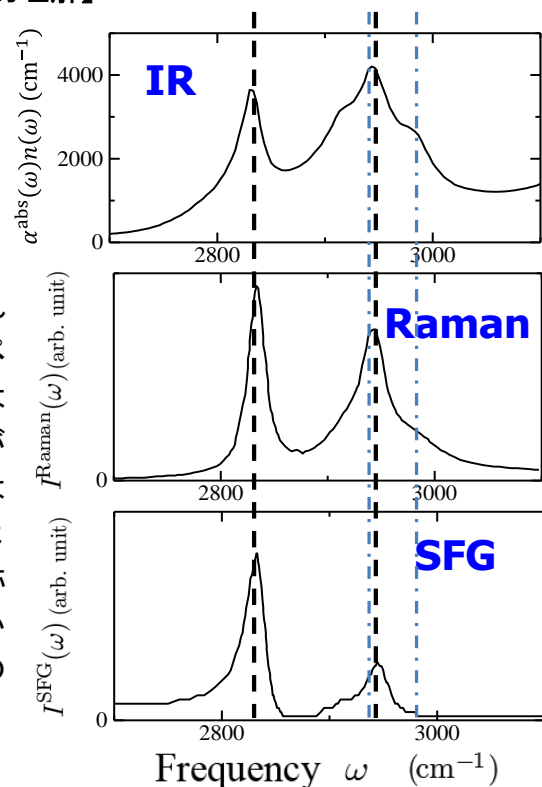


図 1: 実験で報告されている液体メタノールの赤外吸収, ラマン, 和周波スペクトル([1][3]より許可を得て掲載).