

Behavior of Electrons Induced by Intermolecular
Vibrations in Water and Infrared Intensities

(Shizuoka University) Hajime Torii

序

液体の水の赤外・遠赤外（テラヘルツ）スペクトルには、幾つの特徴が知られており、そのうちの1つが、 200 cm^{-1} 付近のバンドの存在である。これは、水素結合 (O..H) 伸縮（分子の自由度としては並進）に由来するが、電氣的に中性な分子の並進は分子間相互作用無しには赤外強度を持ち得ないので、このバンドの赤外強度は専ら分子間相互作用に由来することになる。最近、このバンドの赤外強度が、分子並進に伴う分子間の電子移動（電荷フラックス）に由来することを、水 28 乃至 30 分子から成るクラスターを対象とした電子密度微分の解析と、その結果を用いた液体水のスペクトルのシミュレーションから明らかにした [1]。

このスペクトルシミュレーションでは、分子並進 (X_i) および回転 (Ω_i) に関わる双極子微分として、クラスター内で四面体的な水素結合を形成している水分子（計 16 分子）についての計算値の平均 [$\partial\mu_x/\partial X_x = 1.91\text{ D \AA}^{-1}$, $\partial\mu_y/\partial X_y = -1.76\text{ D \AA}^{-1}$, $\partial\mu_x/\partial\Omega_x = -\partial\mu_y/\partial\Omega_y = 1.57\text{ D (rad}^{-1})$] を用いており、 200 cm^{-1} 付近およびそこから $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ までの領域のスペクトルの計算結果は、実測スペクトル [2] の特徴を良く再現している。しかし、それより低振動数の領域のスペクトル強度に対する理解を得るためには、液体中に存在する水素結合の欠陥（四面体構造からのずれ）など構造の揺らぎの影響を考慮する必要があると考えられる。また、上述した双極子微分のうち $\partial\mu/\partial\Omega_x$ および $\partial\mu/\partial\Omega_y$ は、dynamical dipole moment とも呼ばれるものであり [3]、孤立分子では永久双極子モーメントと一致するが、水素結合に与る水分子については、上述したように（双極子モーメントが増大するにも関わらず）むしろ孤立分子より小さい値が得られている。 1000 cm^{-1} 付近までの領域におけるバンドの相対強度を考える上では、この $\partial\mu/\partial\Omega_x$ および $\partial\mu/\partial\Omega_y$ の減少のメカニズムも明らかにする必要がある。本研究では、その2点について、理論的検討を行った。

分子回転に関わる双極子微分に対する水素結合形成の影響

水 30 分子から成るクラスターの中心付近に位置する分子について、 y 軸まわりの分子回転に関わる電子密度微分の水素結合形成による変化 $\delta(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\Omega_y) [\equiv (\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\Omega_y)_{\text{cluster}} - (\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\Omega_y)_{\text{isolated}}]$ を B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで計算した結果を図 1 に示す。1次元の累積積分プロットから、電子密度が図内左寄りに移動していることがわかる。この電子密度の移動に起因する双極子微分は $\partial\mu_x/\partial\Omega_y = 0.181\text{ D rad}^{-1}$ であり、孤立分子の $\partial\mu_x/\partial\Omega_y = -1.890\text{ D rad}^{-1}$ を部分的に打ち消して大きさの減少に寄与している。ここで、中央分子の重心を中心とした半径 1.4 \AA の球面で空間領域を二分すると、双極子微分に対する球内の電子密度の寄与は $\partial\mu_x/\partial\Omega_y =$

$-0.042 \text{ D rad}^{-1}$ でむしろ負符号であり、したがって打ち消しの効果は球外の電子密度に由来すると結論づけられる。2次元プロットから、中央分子の水素原子の運動（反時計回り）によって、水素結合受容体分子の酸素原子の電子が引きずられて移動していることがわかる。同様のことは、 x 軸まわりの分子回転に関わる電子密度微分 $\delta(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\Omega_x)$ でも見られ、これが打ち消し効果の主要因と考えられる。

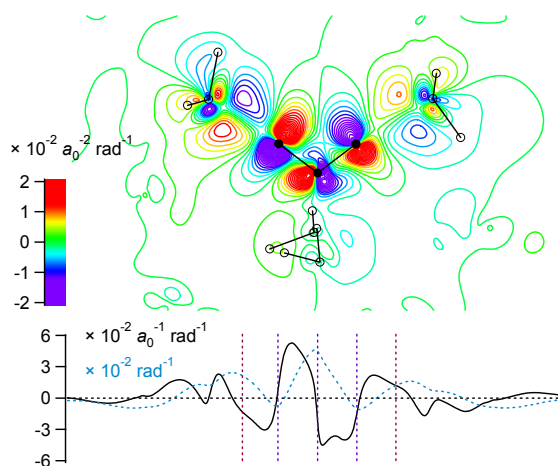


図1：水 30 量体クラスターの中心付近に位置する分子の電子密度微分 $\delta(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\Omega_x)$ の 2次元マップ（等高線図）および1次元プロット（黒実線）。青点線は1次元プロットの累積積分。図の横軸が x であり、中央の分子が図平面内で反時計回りに回転している。

分子並進に関わる双極子微分に対する水素結合構造揺らぎの影響

分子並進による分子間の電子移動は、水素結合を介して引き起こされるため、水素結合長に依存すると考えられる。そこで、水素結合方向の分子並進に関わる分子部分電荷の微分 ($\partial q_j/\partial X$) を、水クラスター内の分子を対象に計算した。結果を図2に示す。 $|\partial q_j/\partial X|$ の値は、水素結合長 1.8 \AA 程度で $\cong 0.1 \text{ e \AA}^{-1}$ であり、水素結合距離が長くなると減少することがわかる。回帰直線から求められる水素結合長の閾値は 2.37 \AA であり、液体中に存在する水素結合の欠陥との間で、パラメータ値のスムーズな接続が可能となる。

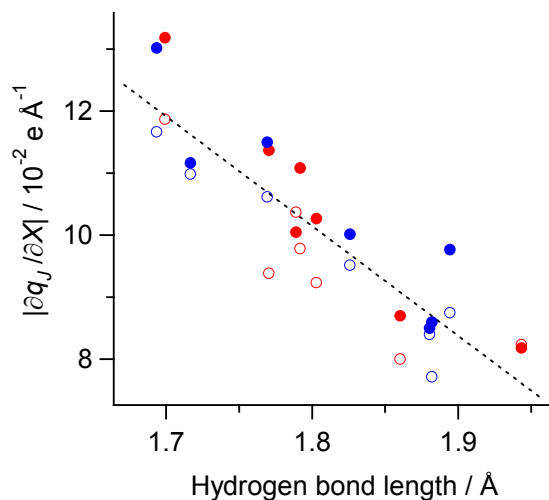


図2：水 28 量体および 30 量体クラスター内の、四面体的な水素結合を形成している水分子を対象に計算した、水素結合方向の分子並進に関わる分子部分電荷の微分。赤：水 28 量体、青：水 30 量体、○：水素結合供与分子の並進、●：水素結合受容分子の並進。

この結果を用いて液体水のスペクトルのシミュレーションを行ったところ、前報の場合 [1] と同様、 $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ のバンドの存在を再現することができた。また、それより低振動数の領域のスペクトル強度に対する分子並進と回転の寄与の程度は、前報の場合と異なっており、その振動数領域においては水素結合欠陥の影響が大きく見られることが示唆された。

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **115**, 6636 (2011). [2] J. E. Bertie and Z. Lan, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996). [3] A. Pasquarello and R. Resta, *Phys. Rev. B* **68**, 174302 (2003).