

液体中の分子間振動相互作用と振動数揺らぎの競合による分子振動の非局在性の変化

(静岡大教育) 鳥居 肇

[序]

液体中における分子振動励起は、分子間の共鳴的な振動相互作用(振動ハミルトニアン
の非対角項)の大きさに応じて、複数の分子に非局在化する。この非局在化に由来する現象と
して、振動スペクトルのノンコインシデンス効果 [1] (振動数領域) や、過渡赤外吸収強度
の異方性の速い減衰 [2,3] (時間領域) が知られている。一方、液体中の分子間相互作用と
ダイナミクスによって、各分子の分子振動数(振動ハミルトニアンの対角項)には揺らぎが
引き起こされ、その大きさに応じて振動励起の非局在化は阻害される。そこで、これら 2 つ
のファクターの競合によって、液体中における振動励起の非局在性と振動スペクトルがどの
ように変化するのを知ることが、実際の凝縮相系における振動励起の非局在性を実測され
る振動スペクトルから見積もるために重要であり、また振動スペクトルがどの程度の空間に
おける構造形成のプロープとなり得るのかを明らかにするためにも重要である。そこで本研
究では、モデル液体系を対象とした計算によって、この点を定量的に検討した。

[計算方法・理論]

計算対象としたモデル液体系は、粒子間に Lennard-Jones 相互作用と双極子間相互作用が
働く、Stockmayer 流体である。Lennard-Jones 相互作用を表すパラメータは、 $\sigma = 4.2 \text{ \AA}$ (ア
セトンを剛体球で近似したときの値 [4] を参考にした) および $\varepsilon = 150 \text{ K}$ とし、粒子の双極
子モーメントは $\mu = 3.097 \text{ D}$ ($\mu^* \equiv \mu(\varepsilon\sigma^3)^{-1/2} = 2.5$) とした。液体の熱力学的状態を表す $T^* \equiv T/\varepsilon$
および $\rho^* \equiv \rho\sigma^3$ としては、 $(T^*, \rho^*) = (2.0, 0.9), (4.0, 0.45), (4.0, 0.2)$ の 3 組を計算の対象
とした。これらのうち、最初の状態は等方性の液体であり、後 2 者は臨界温度 ($T^* \approx 2.6$ [5])
を越えた超臨界状態である。512 分子から成る系を対象に、液体構造を Monte Carlo 法によ
ってサンプリングした。

この液体系について、各粒子に振動遷移双極子とラマンテンソルをもつ 1 次元振動子が埋
め込まれているというモデル [3] をたて、振動スペクトルと振動励起の非局在性を計算し
た。F 行列対角項の平均値は $1.737 \text{ mdyn \AA}^{-1} \text{ amu}^{-1}$ (アセトンの C=O 伸縮振動の値) とし、
各分子の F 行列対角項の値は、この値を中心にガウス分布しているものとした。F 行列非対
角項は、振動遷移双極子間の相互作用 [1] により決まるものとした。各粒子の振動遷移双
極子は、永久双極子に平行であるとした。また、ラマンテンソルは、主軸が双極子に平行で
あり、その軸の成分のみをもつものと仮定した。そして、F 行列対角項の分布の幅 σ_f と振動
遷移双極子 $\partial\mu/\partial Q$ の大きさを変化させ、振動バンドの幅およびノンコインシデンス効果の大
きさと、振動励起の非局在性の変化を解析した。

振動励起の非局在性を表す量として、次の 2 つを計算した。

(1) Vibrational amplitude correlation function (VACF) m 番目のモードにおける j 番目の分子

の規格化された振幅を c_{jm} とし, j 番目と k 番目の分子間の距離を r_{jk} としたとき,

$$\zeta(r) = \frac{\left\langle \sum_{j,k} \left(\sum_m |c_{jm} c_{km}| \right) \delta(r - r_{jk}) \right\rangle}{\left\langle \sum_{j,k} \delta(r - r_{jk}) \right\rangle} \quad (1)$$

と定義される。分子間距離による振動の相関の変化を表す。

(2) Frequency-dependent average inverse participation ratio (IPR) m 番目のモードの振動数を ω_m としたとき,

$$\eta(\omega) = \frac{\left\langle \sum_m \left(\sum_j c_{jm}^4 \right)^{-1} \delta(\omega - \omega_m) \right\rangle}{\left\langle \sum_m \delta(\omega - \omega_m) \right\rangle} \quad (2)$$

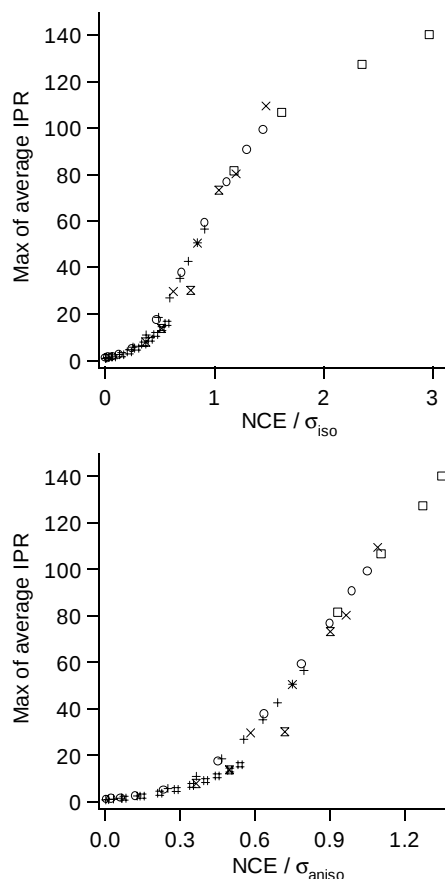
と定義される。各振動数に位置するモードの平均的な非局在性を表す。

[結果と考察]

計算した 3 つの熱力学的状態のいずれにおいても, $\zeta(r)$ は r が大きくなるとともにほぼ単調に減少する形となった。また, $\eta(\omega)$ はバンド中央において値が大きくなる山型となった。 $\partial\mu/\partial Q$ が大きいほど, また σ_f が小さいほど, $\eta(\omega)$ のピークの値 ($\max\{\eta(\omega)\}$ と記す) は大きくなることが分かった。

$\max\{\eta(\omega)\}$ の値を, $\text{NCE} / \sigma_{\text{iso}}$ および $\text{NCE} / \sigma_{\text{aniso}}$ に対してプロットすると (但し NCE はノンコインシデンス効果の大きさ, σ_{iso} および σ_{aniso} はラマンバンドの等方性成分と異方性成分の幅), 図 1 に示すように, どちらの場合もよい相関が得られた。そこで, 実測される振動スペクトルから分子振動励起の非局在性の程度を見積もることができることがわかる。

図 1 : $\max\{\eta(\omega)\}$ と $\text{NCE} / \sigma_{\text{iso}}$ および $\text{NCE} / \sigma_{\text{aniso}}$ の間の相関関係。



- [1] 鳥居, 分光研究, **48**, 101 (1999). [2] S. Woutersen and H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999).
 [3] H. Torii, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 382 (2000). [4] H. Torii, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **311**, 199 (1994).
 [5] M. J. Stevens and G. S. Grest, *Phys. Rev. E* **51** 5976 (1995).