

メタノール水素結合錯体の振動緩和

(九大総理工) ○ 西野裕美 ・ 山本典史 ・ 三好永作

■ **序論**：凝縮相で観測される振動エネルギーの散逸過程（振動緩和）では、反応系に不特定多数の溶質・溶媒分子が関与しているため、全ての相互作用を厳密に考慮した解析は実験的にも理論的にも困難な課題である。一方、孤立気相で観測される水素結合錯体は、特定少数個の溶質・溶媒分子のみで構成されているため、分光実験や理論計算から安定構造を比較的精度良く特定することが可能となる。このような水素結合錯体は、溶質分子内や溶質・溶媒分子間で起こる振動緩和を分子レベルで調査するための重要な手掛かりと考えられる。本研究では「振動緩和における溶媒和分子の役割を明らかにする」ことを目的として、メタノール分子および水和メタノールを対象に、メタノール OH 伸縮モードを振動励起した後に起こるエネルギー再分配の時間発展過程を、古典トラジェクトリー解析を用いて調査している。

■ **計算**：HF/6-31G(d,p)構造最適化で得られたメタノール分子・水和メタノールの各平衡構造を初期構造として、OH 伸縮モード（図1d）の n 倍音 ($n=1-5$) を振動励起した後のエネルギー再分配の時間発展過程について、古典トラジェクトリー計算を用いて追跡した。今回用いた古典トラジェクトリー計算では、各時間ステップで HF/6-31G(d,p)計算を実行することで各原子核に働く力を正確に求めている。得られた計算結果は、基準振動モード（図1）を用いて解析を行った。

■ **結果**：OHS 伸縮（OHS）モードの5倍音を励起して得られた結果を示す。図3は 128 fs 経過後の OH 変角（OHB）モード、CH 伸縮（CHS）モードおよび OHS モードを含む配位空間上の代表点の軌跡を示す。図4は各振動モードに対応する運動量成分の時間変化を示す。ここで、図中のグラフはそれぞれ、OHB モード（上段・青）、CHS モード（中段・緑）および OHB モード（下段・赤）の運動量成分である。図5は 128 fs 経過後の位相空間上の代表点の軌跡を示す。

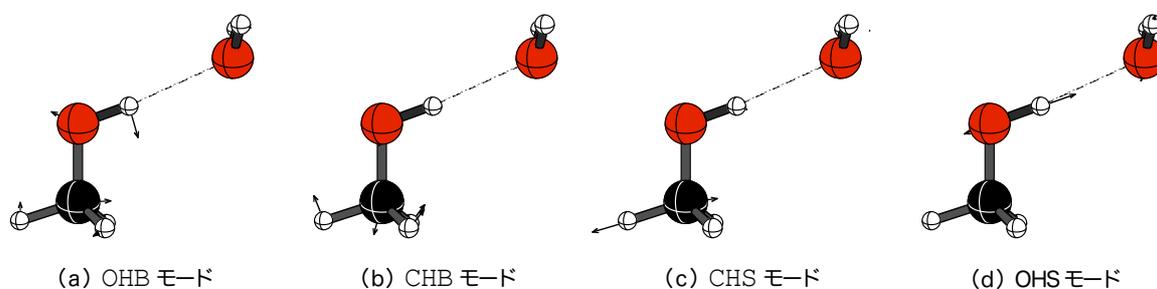


図1. 水和メタノールの基準振動モード

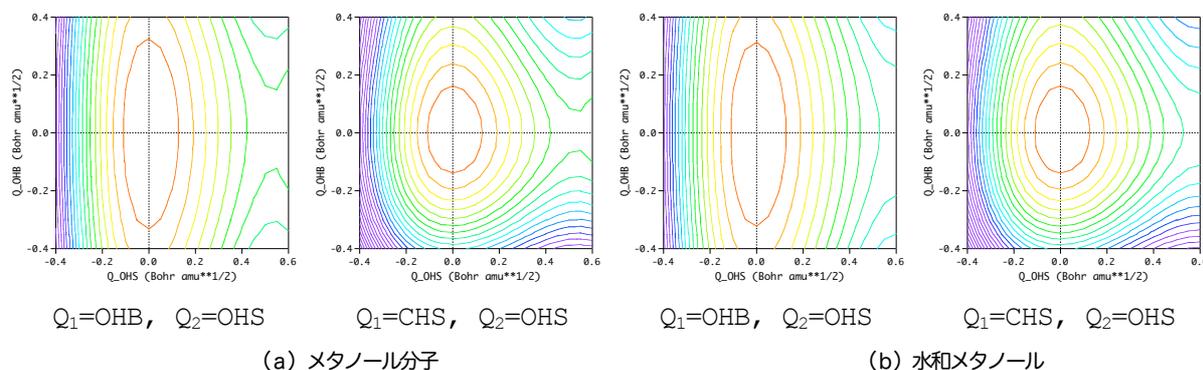


図2. ポテンシャルエネルギー曲面

a. **メタノール分子の場合**：運動量の時間変化 (図4a) をみると、OHS モードが励起した後、すぐに CHS モードへとエネルギーが流れ込むことが分かる。しかし、このとき分配されるエネルギーはほんの僅かであり、計算過程で全ての振動モード間の相互作用を正確に取り込んでいるにも係わらず、実際には CHS モード以外の振動モードにはエネルギーがほとんど分配されない。更に、256 fs 程度時間が経過すると、与えられたほとんどすべてのエネルギーが最初に励起された OHS モードに再帰することが明らかとなった。このように、メタノール分子の場合、OHS モードの5倍音を励起した後の振動ダイナミクスでは、体系の状態が周期的に初期状態へ再帰する現象 (再帰現象) が観測された。また、配位空間 (図3a) 上の代表点についても規則的な軌跡を描いて、周期的に初期状態 $Q=0$ へ再帰している。

b. **水和メタノールの場合**：OHS モードを励起した後、メタノール分子と同様に、CHS モードが励起される (図4b)。励起された CHS モードは、与えられたエネルギーがその後しばらくはほとんど増大しないのに対して、64 fs 程度経過すると、OH_B モードが急激に大きなエネルギーを持つようになる。このとき、メタノール分子で観測された再帰現象は現れず、時間が経つにしたがって様々な振動モードが次々と励起される。その結果、メタノール分子では、与えられたエネルギーが少数の振動モードのみに局在していたのに対して、水和メタノールでは、与えられたエネルギーが多数の振動モードに非局在化している。位相空間上の代表点の軌跡 (図5b) をみると、OHS モードと CHS モードは運動量を徐々に変化させながら振動運動しているのに対して、OH_B モードは、一定時間経過した後で、運動量を急激に変化させながら振動運動するようになることが分かる。このことから水和メタノールでは、OH_B モードが振動緩和に対して重要な役割を果たしていると考えられる。

当日の発表では、他の n 倍音 ($n=1-4$) で得られた結果や今回取り上げた以外の振動モードの挙動も示しながら、様々なメタノール水素結合錯体に関する数値計算の結果をもとにして、振動緩和における溶媒和分子の役割について議論する予定である。

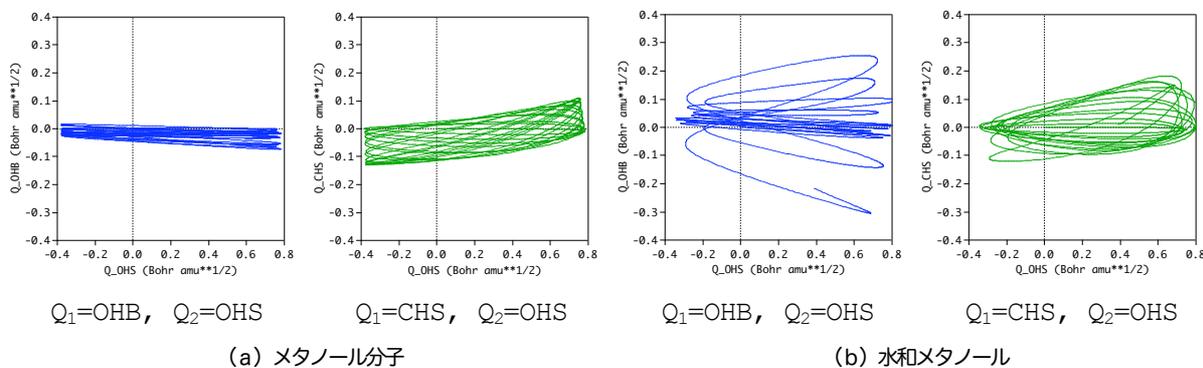


図3. 配位空間

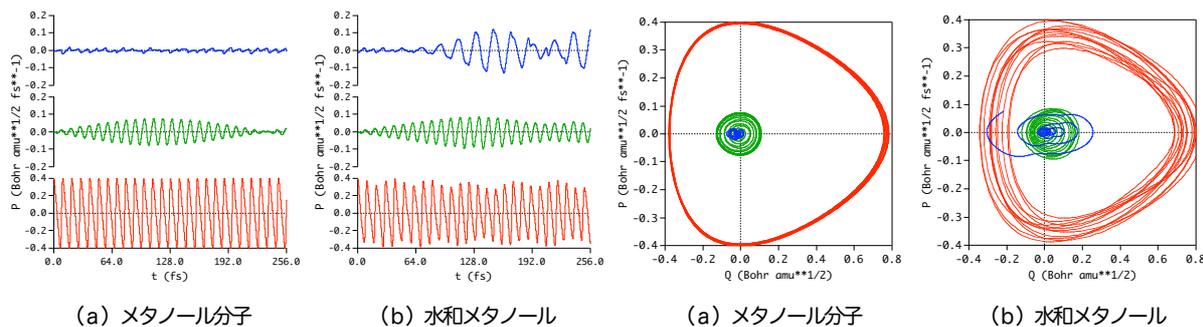


図4. 運動量の時間変化

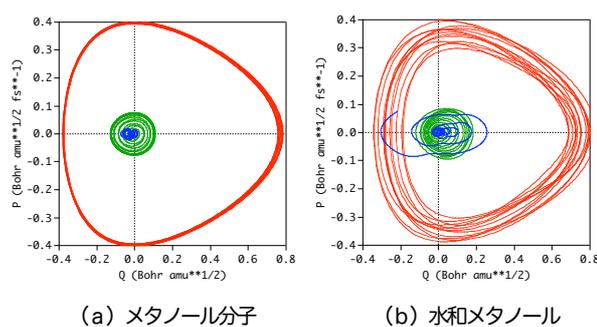


図5. 位相空間