

1A18

減衰振動モデルによる液体フォルムアミドの赤外スペクトル (富山大・理) 金坂績、三橋英二

<序> 相互作用の強い液体ではそれに関与する座標の緩和が、振動モードの緩和に優先することが考えられる。本研究では各原子の変位座標に減衰項を導入し、スペクトル解析を行った。用いた系はフォルムアミドで面内振動について解析した。

<減衰振動モデル> 電場 E と相互作用している直交座標系 X の運動方程式は次式で与えられる。

$$M\ddot{X} + \tilde{B}FBX = eE, \quad (1)$$

ここで M は質量行列、 F は F 行列、 B は $R = BX$ で定義される行列である。また e はベクトルで強度パラメータ行列である。減衰行列, γ , を用いると Eq. (1) は次式となる。

$$M(\ddot{X} + \gamma\dot{X}) + \tilde{B}FBX = eE. \quad (2)$$

強制振動モデルを仮定すると、Eq. (2) は次式となる。

$$(-\omega^2 U + i\gamma\omega) X_M + M^{-1/2} \tilde{B}FBM^{-1/2} X_M = TE, \quad (3)$$

ここで U は単位行列、 $X_M = M^{1/2}X$ 、 $T = M^{-1/2}e$ である。ここで G^{-1} を次式で定義すると

$$G^{-1} = (-\omega^2 U + i\gamma\omega) + M^{-1/2} \tilde{B}FBM^{-1/2}, \quad (4)$$

$$X_M = GTE. \quad (5)$$

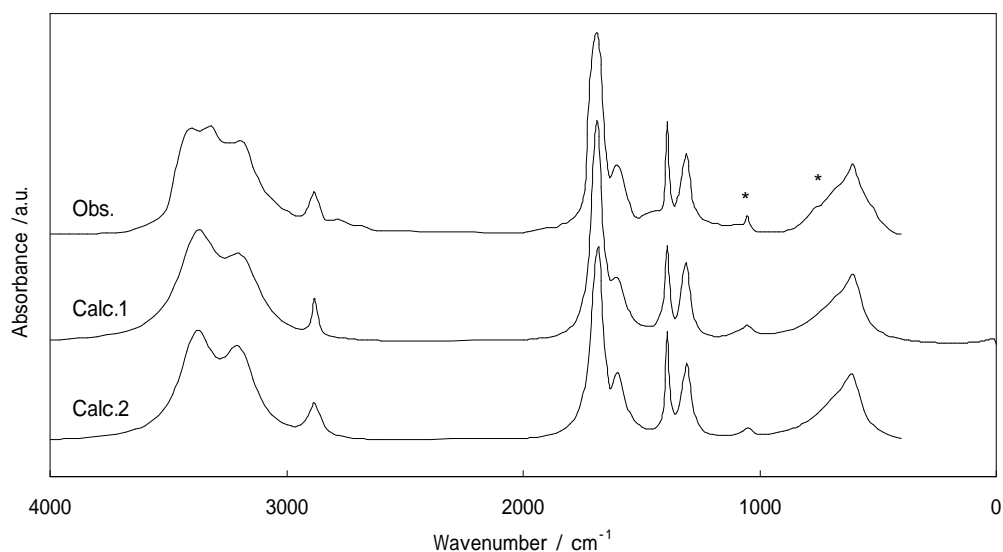
したがって線形応答関数 (スペクトル) は次式となる。

$$I(\omega) = \omega \operatorname{Im} \tilde{T} X_M = \gamma \operatorname{Im} \tilde{T} GT, \quad (6)$$

ここで Im は虚部を示す。 G は振動のグリーン関数と等価である。

<結果と考察> フォルムアミドの実測赤外スペクトルを図1に示す。帰属および力の定数は鈴木¹⁾の報告を参照した。図1で N-H str. はフェルミ共鳴により3本となっており、解析では2本とした。C=O str. は相互作用のためブロードな構造を示すが、ここでは単一モードとした。図1で*をつけたバンドは面外モードであるが、1050, 860 cm^{-1} には独立なバンドを加えて解析した。結果を図1の Calc. 1 に示す。

最近報告²⁾したように、赤外スペクトルの線形は振動のカップリングにより影響される。本系もこの方法 (カップリングモデル) により解析した。カップリングは C=O str. と NH₂ bend. 間のみ必要であった。これを図1の Calc. 2 に示す。



☒

図1 . フォルムアミドの赤外スペクトル. 減衰振動モデル(Calc.1)とカップリングモデル(Calc.2).

行列 $\mathbf{M}^{-1/2} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{F} \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1/2}$ の固有ベクトルを \mathbf{L} とすると

$$\tilde{\mathbf{T}} \mathbf{G} \mathbf{T} = \tilde{\mathbf{T}} \mathbf{L} \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{G} \mathbf{L} \mathbf{L} \mathbf{T} = \tilde{\mathbf{T}}^m \mathbf{G}^m \mathbf{T}^m, \quad (8)$$

とおける。なお、 \mathbf{G}^m と \mathbf{T}^m は次式のように定義した。

$$\mathbf{G}^m = \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{I} \mathbf{m} \mathbf{G} \mathbf{L}, \quad (9)$$

$$\mathbf{T}^m = \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{T}, \quad (10)$$

\mathbf{G}^m と \mathbf{T}^m はモードごとの線幅と強度パラメーターと考えられ、カップリングモデルとの相関が期待できる。

Eqs (9) の \mathbf{G}^m 行列は完全に対角化されていないが、対角項はカップリングモデルでの結果とよい対応を示した。これは各原子でのダンピングの \mathbf{L} 行列による再配列がモードのダンピングになることを示している。これはまた、各モードの線幅が密接に関係していることも示している。 \mathbf{G}^m の非対角項はカップリングモデルのカップリングの虚数部に対応する。本系では C=O str. と NH₂ bend. で負の値であったが、 \mathbf{G}^m 行列でも負となり対応がみられた。赤外強度、 $\tilde{\mathbf{T}}^m \mathbf{T}^m$, もカップリングモデルとよい対応を示した。

結論として、液体フォルムアミドでは各変位座標のダンピングが系の運動を充分表しており、液体構造の動的側面の詳細な知見が得られたといえる。

- 1) I. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **33**, 1359 (1960).
- 2) I. Kanesaka and K.Kobayashi, J. Mol. Struct., **735-736**, 343 (2005); in press.