

# 1D15 液体H<sub>2</sub>Oおよび他の極性液体における振動モードの非局在性と線形・非線形振動スペクトルの解析

(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カップリング（振動ハミルトニアン $H$ 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（振動数領域）のノンコインシデンス効果 (NCE) や、過渡赤外吸収強度の異方性の速い減衰（時間領域）が知られている [1]。特に、大きな双極子微分をもつ振動モードは、遷移双極子カップリング (transition dipole coupling, TDC) メカニズムによる相互作用が大きいため、振動励起の顕著な非局在化が期待される。一方、大きな双極子微分をもつ振動モードの振動数（振動ハミルトニアン $H$ の対角項）は、周辺分子に由来する電場の影響を受けやすいため、液体中のダイナミクスによって大きな振動数揺らぎが引き起こされることが期待される。この効果は、振動バンドの広がりとして観測されるほか、振動励起の非局在化を阻害すると考えられる。

そこで、これら2つのファクターによって、液体の振動スペクトルなど分光シグナルがどのように変化するかを知ることは、液体系の構造・ダイナミクスや振動励起の挙動を分光シグナルから見積もるために重要であると考えられる。本研究では、アセトンのC=O伸縮振動バンド、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) のアミド I バンド、および水のO-H伸縮振動バンドの場合を相互比較し、この点について定量的に検討した。

[計算方法・理論]

計算は、MD/TDC/WFP法 [2] を拡張した方法 [3] を用いて行った。つまり、液体構造の時間変化をMD法によって計算し、それと同時に、計算対象となる振動モードについて、時刻 $t=0$ におけるラマン励起波動関数 $|\psi^{(R)}(0)\rangle$  ( $N \times M$ 次元のベクトル) を振動ハミルトニアン $H(t)$ によって時間発展させる。ここで、 $N$ は分子数であり、 $M$ は各分子の振動モード数である（アセトンのC=O伸縮およびDMFのアミド I では $M=1$ 、水のO-H伸縮では $M=2$ ）。各分子の振動数シフトや分子間の振動カップリングは分子間の距離と配向に依存するので、 $H(t)$ は液体構造の時間変化に伴って変化する。そこで、 $|\psi^{(R)}(t)\rangle$ の時間発展は、MDのtime step ( $\Delta t$ ) ごとに計算しなおす $H(t)$ を用いて、 $|\psi^{(R)}(t+\Delta t)\rangle = \exp[-i \Delta t H(t)/\hbar] |\psi^{(R)}(t)\rangle$ のように計算する。ラマンスペクトルは、こうして得られる $|\psi^{(R)}(t)\rangle$  (16384 または 32768 点) を用いて計算される相関関数をフーリエ変換することによって計算できる。上述した $t=0$ の点を、MD計算の時間軸上においてある程度の時間間隔で多数とることにより、スペクトルの統計平均を得た。同様にして、赤外励起波動関数を時間発展させることにより、過渡赤外吸収強度の異方性の挙動を計算した。

[結果と考察]

アセトンのC=O伸縮振動バンドとDMFのアミド I バンドについて、NCEの計算値（それぞ

れ  $6.2, 14.7 \text{ cm}^{-1}$  は実験値 ( $5.5, 14.6 \text{ cm}^{-1}$  [4,5]) をよく再現した。両者におけるNCEの大きさの違いは、主として双極子微分の大きさの違い (それぞれ  $2.08, 3.72 \text{ D \AA}^{-1} \text{ amu}^{-1/2}$ ) に由来するものと考えられる。水のO-H伸縮振動バンドについても、NCEが観測されている。本研究の方法を用いると、偏光解消度の分散の極小は $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 、極大は $\sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ と計算されるが、これは実験 (それぞれ  $3585 \text{ cm}^{-1}, 3130 \text{ cm}^{-1}$  [6]) と比較的良く一致する。

水のO-H伸縮振動バンドについては、過渡赤外吸収強度の異方性が速い減衰を示し、且つその速度は $\text{D}_2\text{O}$ で希釈することにより大幅に減速することが、観測されている [7,8]。本研究の方法による計算結果を、図1に示す。減衰速度 (実験値 [8] :  $75 \text{ fs}, 700 \text{ fs}$ ) などの点において、計算は実験を比較的良く再現していることがわかる。また、DMFのアミドIバンドについて、同様の計算を行うと、減衰速度は十分に速い ( $\sim 500 \text{ fs}$ ) もの、水のO-H伸縮振動バンドに比べるとかなり遅いという結果が得られた。

こうした分光シグナルの挙動の相違が、振動励起の非局在性の挙動をどのように反映しているのかを検討するために、振動励起の非局在性の時間依存性を表す量として

$$d(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left( \sum_{k=1}^N |z_{kj}(t)|^4 \right)^{-1} \right\rangle \quad (1)$$

を計算した。ここで、

$$z_{kj}(t) = \langle x_k | \exp_+ \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau H(\tau) \right] | x_j \rangle \quad (2)$$

であり、 $|x_j\rangle$  は  $j$  番目の振動子に局在した振動励起を表す。結果を図2に示す。アセトンのC=O伸縮、DMFのアミドI、水のO-H伸縮の順に、振動励起が非局在化する速度が大きくなることがわかる。これは、NCEの大きさや過渡赤外吸収強度の異方性の減衰速度に見られる傾向と一致する。

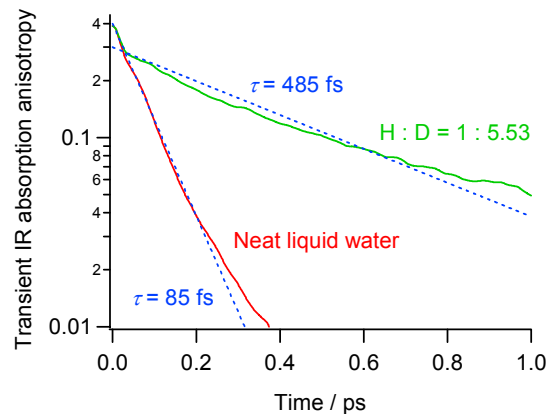


図1：水のO-H伸縮振動バンドの、過渡赤外吸収強度異方性の時間依存性 (計算値)。

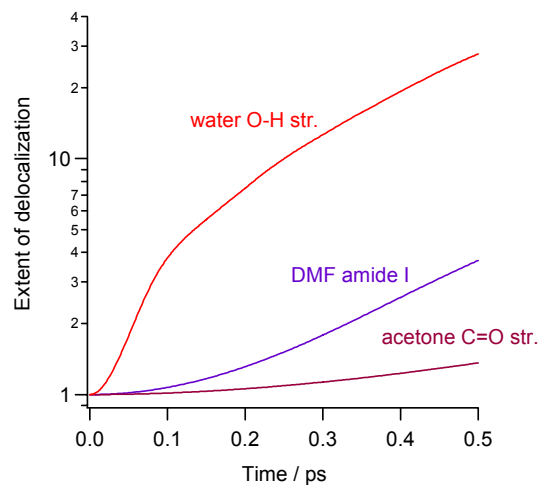


図2：アセトンのC=O伸縮、DMFのアミドI、水のO-H伸縮振動モードを対象に計算した、振動励起の非局在性の時間依存性 [ $d(t)$ , Eq (1)]。

- [1] H. Torii, in *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*; J. Samios and V. A. Durov., Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 2004; p. 343–360. [2] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3281 (2002). [3] H. Torii, M. Musso, and M. G. Giorgini, *J. Phys. Chem. A*, in press. [4] M. G. Giorgini, M. Musso, and H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5846 (2005). [5] M. G. Giorgini, M. Musso, A. Asenbaum, and G. Döge, *Mol. Phys.* **98**, 783 (2000). [6] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **122**, 174502 (2005). [7] S. Woutersen and H. J. Bakker, *Nature* **402**, 507 (1999). [8] M. L. Cowan et al., *Nature* **434**, 199 (2005).