

自己無撞着クラスター法によるメタノールの OH 伸縮領域の
赤外・ラマンスペクトル解析

(富山大理) ○小林香織, 金坂績

【緒言】メタノールは水素結合性液体であり様々な大きさのディスオーダーチェーンを形成している。CH₃OH, CH₃OD の OH(D)伸縮振動域について自己無撞着クラスター法を用いラマンと赤外スペクトルの線形解析を行った。自己無撞着クラスター法はいくつかのクラスターとその平均値から得られる系の状態密度を求める方法であるが、1次元のディスオーダーチェーンに対して適した近似法である。メタノールの OH 伸縮振動域の場合2つのデカップルモードがあるので、3つのクラスターサイトを考え、クラスター内の振動子の相関より振動スペクトルを求めた。そのさい、複素カップリング項を含む線形応答関数により解析した。OH 振動子間のカップリングや液体構造、自己無撞着クラスター法による線形の特徴について報告する。

【実験】ラマンスペクトルは JASCO NR-1100 ラマン分光器を用い、励起光として Ar⁺イオンレーザーを用いて測定した。偏光測定には 1/2λ 板を使用した。また波数補正は水銀ラインで行った。赤外スペクトルは JASCO IR 810 分光器を用い、KRS-5 窓板に試料をはさみ測定した。

【解析方法】ラマン・赤外スペクトルは自己無撞着クラスター法¹⁾によるカップリングモデル²⁾により解析した。エネルギー(振動数)と配向の異なる ε₁, ε₂ クラスターからなる3つのクラスターサイト G₁(ε₁, ε₁), G₂(ε₂, ε₂), G₃(ε₁, ε₂)を考えた。クラスターサイズは2つの振動子と仮定した。クラスターは平均のコヒーレントポテンシャル σ を持つ有効媒体のサイトとカップルしている。G₁, G₂, G₃はそれぞれ確率 P(G₁), P(G₂), P(G₃)からなっているとすると、クラスターのグリーン関数は(1)式となる。

$$\mathbf{G}^{-1} = \sum_{i=1}^2 \mathbf{P}(\mathbf{G}_i) \begin{vmatrix} v_i^2 - v^2 + iv\Gamma_i - vA & vf \\ vf & v_i^2 - v^2 + iv\Gamma_i - vA \end{vmatrix} + \mathbf{P}(\mathbf{G}_3) \begin{vmatrix} v_1^2 - v^2 + iv\Gamma_1 - vA & vf \\ vf & v_2^2 - v^2 + iv\Gamma_2 - vA \end{vmatrix} \quad (1)$$

ここで v_i は G_i クラスターでの固有の振動数、 Γ_i はダンピング定数である。 f は複素カップリング定数でメカニカルカップリング f^r とダンピングカップリング f^i からなり、 $f = f^r + if^i$ である。 A は σ をたたみ込むための boundary パラメーターである。(1)式の G_{11} 成分は(2)式で表される。

$$\mathbf{G}_{11} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{P}(\mathbf{G}_i) \left(v_i^2 - v^2 + iv\Gamma - vA - \frac{vf^2}{v_i^2 - v^2 + iv\Gamma - vA} \right)^{-1} \quad (2)$$

また σ の対角要素 $\overline{\mathbf{G}}_{00}$ は(3)式となる。

$$\overline{\mathbf{G}}_{00} = \frac{1}{v^2 + iv\Gamma - \sigma - 2vA} = \left(\frac{v^2 f^2}{vA} - vA \right)^{-1} \quad (3)$$

自己無撞着クラスター近似より $\mathbf{G}_{11} = \overline{\mathbf{G}}_{00}$ となり、パラメーター A と平均の σ が導出できる。

また強度因子を考慮すると振動スペクトルとなり、ラマンスペクトルは(4)式で表される。

$$I(\nu) = -\text{Im} \tilde{\alpha} \mathbf{G} \alpha \quad (4)$$

ここで α は分極率パラメーターであり、 $\tilde{\alpha} = |\alpha_1 \ \alpha_2|$ などである。赤外スペクトルも同様に固有ベクトルと振動の遷移モーメント μ から得られる。

【結果と考察】 図 1-(a), -(b)に CH_3OH の等方性ラマンスペクトルと赤外スペクトルを示す。

実線、破線はそれぞれ実測スペクトルと計算スペクトルを示している。また、 \mathbf{G}_1 , \mathbf{G}_2 , \mathbf{G}_3 サイトの成分バンドを細い実線で示した。赤外スペクトルの3つのモードはそれぞれ振動のカップリングによる低波数の symmetric mode (ν_s)と高波数の asymmetric mode (ν_{as})の2本のバンドから成っており、赤外に強い ν_{as} は等方性ラマンスペクトルの ν_s より約 f^2 だけ高波数となっている。図 1-a に示すように、パラメーター A により振動数の等しい \mathbf{G}_1 , \mathbf{G}_2 サイトのバンドでも線形がかなり非対称となることが分かった。計算スペクトルはほぼ実測を再現しており、これより振動子間の平均の配向やカップリングパラメーターが明らかとなった。また、 CH_3OD についても報告する。

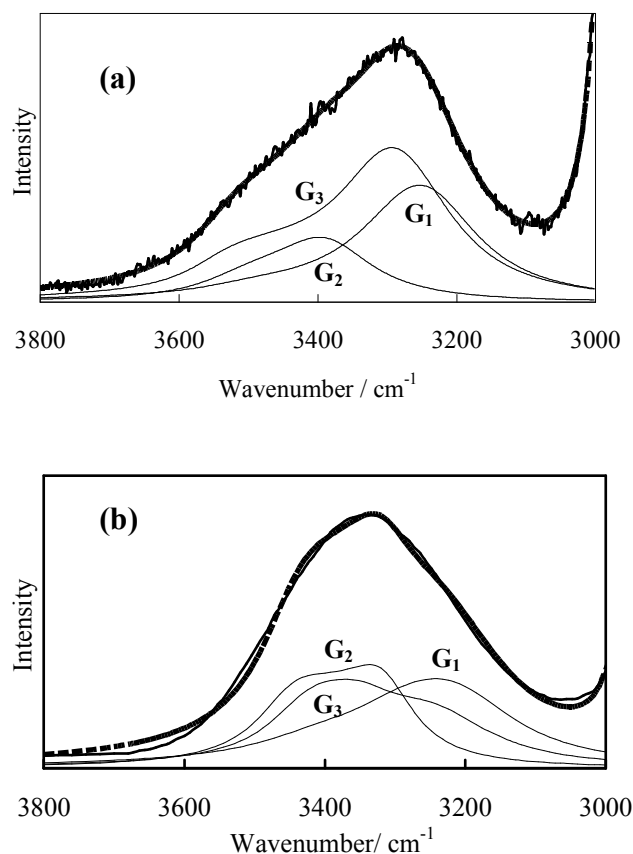


Fig. 1. CH_3OH の (a) 等方性ラマンスペクトルと (b) 赤外スペクトル

Reference

- 1) W. H. Butler, Phys. Rev., **8** (1973) 4499.
- 2) I. Kaneshaka, K. Kobayashi, J. Mol. Struct., **735** (2005) 343 ; **753** (2005) 80.