

1E14

フェノール水クラスターの赤外スペクトルに見られる有限温度効果： Ab initio 量子古典混合法による研究

(東大院総合) 山下雄史、高塚和夫

【序】

水素結合系の動的性質は溶液化学だけでなく生化学と関連して非常に重要である。近年、気相中のクラスターにおいて微視的な測定が可能になっている。Sawamuraら[1]は芳香族環とを持つ典型例であるフェノール水クラスターカチオンの赤外スペクトルを測定した。観測された 3000cm^{-1} あたりの広がった吸収帯はフェノールのOH伸縮モードであると帰属された。しかし、この帰属はab initio計算に基づく基準振動解析から直接的に示唆されるものではない。さらに、ポテンシャル面の非調和性を考慮すると、フェノールのOH伸縮は 2500cm^{-1} と大きく過小評価する。本研究では、このような実験と計算の違いを生む物理的要因を一般的な水素結合系の特徴として明らかにすることを目的とする。

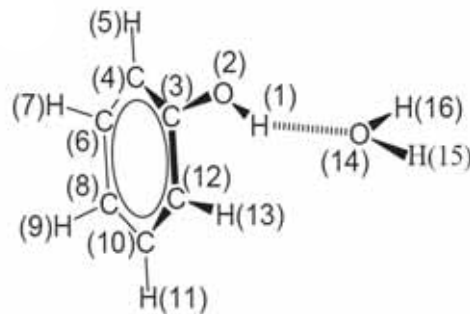


Figure 1: Structure of phenol-water clusters

【方法】

スペクトルの広がりを議論するために、我々は全自由度を考慮する ab initio 量子古典混合法 (AB-MQC) [2] を構築した。まず、断熱近似に基づき核の全自由度を量子系と古典系に分割する。ここでは、赤外吸収過程で中心的な役割をするフェノールの OH 伸縮モードのみを量子力学で扱い、他のすべての自由度は古典力学で記述する。

量子系のハミルトニアンは

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r; \theta, \varphi, \bar{x}_g, \{\bar{x}_i\}_{i=3-16}),$$

で与えられる。ここで、 $r, \theta, \varphi, \bar{x}_g, \{\bar{x}_i\}_{i=3-16}$ はフェノール OH の相対・並進座標とその他の原子の Cartesian 座標である。関数 V はポテンシャルエネルギー面の関数であり、本研究では密度汎関数理論 (B3LYP) を用いて直接計算する。

ここで断熱近似と対応原理を用いることによって、古典系を記述するハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
& H^{cl}(\theta, \varphi, \bar{x}_g, \{\bar{x}_i\}_{i=3-16}, p_\theta, p_\varphi, \bar{p}_g, \{\bar{p}_i\}_{i=3-16}) \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right) \left\langle \Phi_{r_0} \left| \frac{1}{r^2} \right| \Phi_{r_0} \right\rangle \left\{ p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right\} \\
&+ \frac{1}{2(m_1 + m_2)} |\bar{p}_g|^2 + \sum_{i=3}^{16} \frac{1}{2m_i} |\bar{p}_i|^2 + E_{r_0}(\theta, \varphi, \bar{x}_g, \{\bar{x}_i\}_{i=3-16})
\end{aligned}$$

と導くことができる。ここで、 Φ_{r_0} と E_{r_0} は \hat{H}_r の基底状態に対する固有関数と固有エネルギーである。各古典配置において、吸収スペクトルは (E_{r_0}, Φ_{r_0}) と第一振動励起状態に対応する固有値・固有状態 (E_{r_1}, Φ_{r_1}) に対して Fermi の黄金律を適用することで求められる。有限温度の効果はスペクトルの小正準集団平均を取ることで取り込むことが可能になる。

【結果と考察】

AB-MQC法で計算した結果のスペクトルをFig. 2 に示す。水素結合の強さとの関係を議論するために、比較として弱い水素結合を持つ中性のフェノール水クラスターのスペクトルも示している。カチオンクラスターでは、スペクトルの広がりや強度は系の振動エネルギー (E_{vib}) に強く依存し、 $E_{vib}=32\text{kcal/mol}$ では 3000 cm^{-1} にまで到ることが分かる。中性クラスターの場合、若干の温度依存性があるものの、スペクトルはカチオンクラスターと比べて非常に狭い。この違いは水素結合の強度がスペクトルに反映された結果と考えることが出来る。スペクトルの広がりやメカニズムなどについての詳細な解析は近日発表する。最後に、我々のAB-MQC法は任意のクラスター・分子系にほとんどそのまま適用できるので巨大分子系での量子効果を露に考慮するのに有効であると考えている。

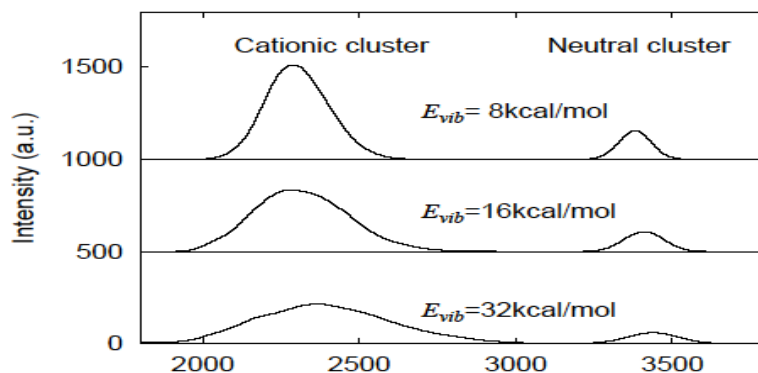


Figure 2: Infrared absorption spectra of cationic and neutral clusters calculated by AB-MQC method.

Reference

- [1] T. Sawamura, A. Fujii, S. Sato, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 8131 (1996).
- [2] T. Yamashita and K. Takatsuka (in preparation)