

## 同位体混合液体の偏光ラマンスペクトルのバンド形を決める要因の理論的検討

(静岡大・教育) 長田賢典、鳥居肇

### 【序】

Formamideの1:1同位体混合液体のC=O伸縮ラマンバンドの形は、混合する同位体種によって大きく異なることが観測されている [1]。たとえば、 $\text{HCONH}_2$ と $\text{H}^{13}\text{CONH}_2$ の混合物では二つのピークを持つ形になり、 $\text{HCOND}_2$ と $\text{DCOND}_2$ の混合物では1つのピークを持つ形になる。

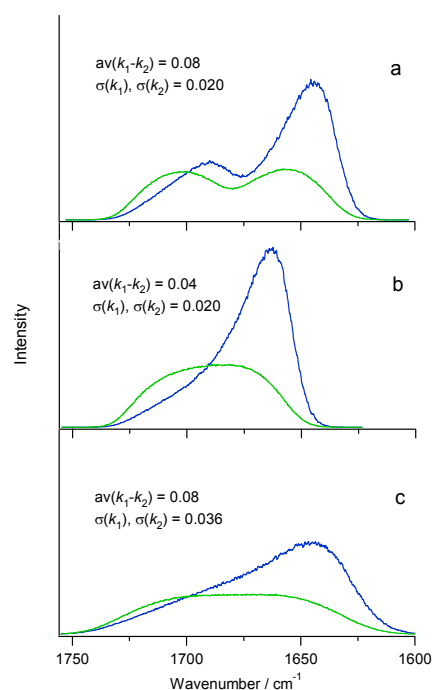
本研究では、同位体混合液体のラマンバンド形を決める要因の理論的研究をおこなった。モデル液体系を対象としてラマンスペクトルの計算を行い、混合する二種の液体の振動数差や遷移双極子モーメントの大きさがラマンバンド形にどのように影響しているかを検討した。

### 【計算方法】

Stockmayer流体のモデル液体系を対象に計算をおこなった。液体の熱力学状態を表す $T^* \equiv T/\varepsilon$  および $\rho^* \equiv \rho\sigma^3$ としては、 $(T^*, \rho^*) = (4.0, 0.45)$ の組を計算の対象とした。512分子から成る系を対象に、液体構造をMonte Carlo法によってサンプリングした。この液体系について、各分子(粒子)に振動遷移双極子とラマンテンソルを持つ1次元振動子が埋め込まれているというモデル [2] をたて、振動スペクトルの計算を行った。F行列対角項の値は、ガウス分布しているものと仮定し、その平均値としては、以下に述べるような何通りかの設定を行った。F行列非対角項は、振動遷移双極子間の相互作用により決まるものとした。各分子(粒子)の振動遷移双極子は、永久双極子に平行であるとした。また、ラマンテンソルは主軸が双極子に平行であり、その軸の成分のみをもつものと仮定した。なお、本研究ではF行列対角項の平均値が異なる二種類の分子の、モル比1:1の混合物について計算をした。

まず、F行列対角項の平均値に $\text{HCONH}_2$ と $\text{H}^{13}\text{CONH}_2$ の値を用いた混合物、及び $\text{HCOND}_2$ と $\text{DCOND}_2$ の値を

図1:二種の分子のF行列対角項の平均値の差 $\text{av}(k_1 - k_2)$ 、バンド幅の値  $(k_1)$ ,  $(k_2)$  を変化させて求めた、等方性ラマンバンド(青)と異方性ラマンバンド(緑)のスペクトル。



用いた混合物の計算をおこなった。この計算に用いるF行列対角項の平均値は、HCONH<sub>2</sub>、H<sup>13</sup>CONH<sub>2</sub>、HCOND<sub>2</sub>、DCOND<sub>2</sub>の各分子を対象にGaussian 98 を用いてMP3/6-31+G(2df,p) レベルのab initio MO計算をおこなった結果から求めた。また、振動遷移双極子の大きさ(3.379 D<sup>-1</sup>amu<sup>-1/2</sup>)も、同様に ab initio MO計算をおこなった結果から求めた。

次に、formamideノーマル種(HCONH<sub>2</sub>)のF行列対角項の平均値を基準におき、それに混合する分子のF行列対角項の平均値を変化させて、二種の分子のF行列対角項の平均値の差とバンド形の間関係を調べた。また、同時にF行列対角項の分布幅も変化させ、バンド形の変化を二次元的に調べた。

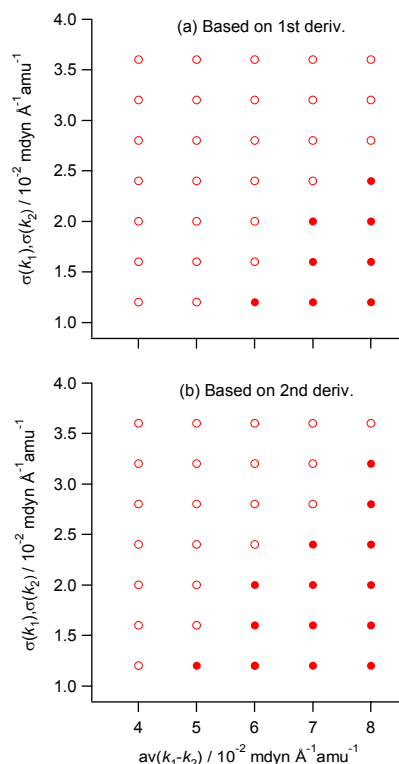
### 【結果と考察】

F行列対角項の平均値にHCONH<sub>2</sub>とH<sup>13</sup>CONH<sub>2</sub>の値を用いたラマンバンドは2ピーク形に、HCOND<sub>2</sub>とDCOND<sub>2</sub>の値を用いたラマンバンドは1ピーク形となった。ここで、ラマンバンドの1ピーク/2ピークは、スペクトルの一次微分と二次微分の形状から判断した。この結果は、実測スペクトル [1] の特徴をよく再現している。

計算結果のスペクトルを図1に示した。図1(a)は、混合する分子のF行列対角項平均値にH<sup>13</sup>CONH<sub>2</sub>の値を用いたもの、(b)は二種の分子のF行列対角項平均値の差が小さいもの、(c)は分布幅が大きいものである。(a)では2ピーク形であるバンドが、(b),(c)では1ピーク形になっている。

F行列対角項平均値の差と分布幅の値を数種類とり、同様にラマンバンドを計算した結果をまとめたものを図2に示す。ラマンバンドの形状はスペクトルの一次微分(a)及び二次微分(b)から判断した。(a)と(b)で若干の差はあるものの、混合物のF行列対角項平均値の差が減少したり分布幅の値が増加したりすると、バンドは1ピーク形になるというラマンバンドの形状変化の傾向がわかった。

図2: 計算により求めた等方性ラマンバンドの形状 (赤丸: 2ピーク形, 白丸: 1ピーク形)。横軸に二種の分子のF行列対角項平均値の差 $av(k_1-k_2)$ 、縦軸に分布幅 $\sigma(k_1), \sigma(k_2)$ を取っている。バンド形の判断はスペクトルの一次微分及び二次微分を基にした。



Reference: [1] A.Mortensen et al, J. Phys. Chem. **99**, 4435 (1995).

[2] H.Torii, Chem. Phys. Lett. **323**, 382 (2000); J. Phys. Chem. A **108**, 2103 (2004).