

機准 *松本 壮平 (東大)
機正 庄司 正弘 (東大)

機正 丸山 茂夫 (東大)
機正 小竹 進 (東大)

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF INFRARED SPECTRUM OF CO
S.MATSUMOTO*, S.MARUYAMA, M.SHOJI AND S.KOTAKE

1 はじめに

放射伝熱では、主として赤外線領域の電磁波によってエネルギーが伝えられる。これは物質を構成する分子の熱運動の振動数の領域に相当し、物質による熱放射の放出および吸収のスペクトルは、この分子運動の特性によって決まっている。通常こうした問題を理論的に扱うには量子論が適用できるが、特別に単純な系を除けば、純粹に量子論的な方法は現実的でないことが多い。例えば、液体のように分子間につねに相互作用がある場合や、異なる種類の分子が混合した状態などに対しては、分子運動を量子論的に求めることはきわめて困難であることから、古典論による近似として分子シミュレーションを使う方法が盛んに研究されている。この研究は、分子運動のシミュレーションを通して、熱放射に関与する物質の性質を調べることを目的としている。ここでは一酸化炭素分子を対象として分子動力学法によるシミュレーションを行い、気体および液体の状態における吸収スペクトルを計算した。電気双極子モーメントを持つ分子の気体および液体の赤外線領域のスペクトルとしては、回転運動のみの状態の変化に起因する比較的低振動数のスペクトルと、分子内結合の振動の状態の変化に起因する比較的高振動数のスペクトルが見られ、その振動数の領域から、それぞれ遠赤外線および近赤外線スペクトルと呼ばれている (FIG.1)。エネルギー伝達の観点からは近赤外線領域の吸収による寄与が支配的だが、シミュレーションによってこれを求めるには、高振動数の運動を十分な精度で再現するために細かい時間刻みを使う必要があり、計算時間が長くなるという技術的な困難が伴う。今回は、単純な二原子分子を使ったために、比較的短時間の計算で結果を得ることができた。また、分子の振動による電気双極子モーメントの変化を評価する方法が問題となるが、ここでは結合の距離の1次関数として表現した。

2 吸収断面積の導出

ここでは、吸収スペクトルを吸収断面積 $\alpha(\omega)$ (ω は入射電磁波の角振動数)の形で求めている。吸収断面積は、Beerの法則 $I = I_0 \exp(-\alpha N x)$ に現れる係数として定義される。ただし、 I は光の強度 (I_0 は入射光)、 N は分子の数密度、 x は光の進行方向の距離であ

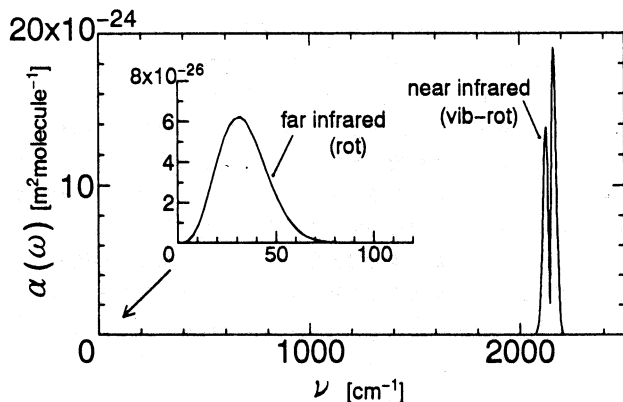


FIG.1 Far infrared and infrared absorption cross section of CO (120K) calculated quantum mechanically using a rotating oscillator model.

る。分子1個あたりの吸収断面積は、電磁波中に置かれた双極子が単位時間あたりに吸収するエネルギーから、量子論的に次式のように導き出される。

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi\omega\{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)\}}{3\epsilon_0\hbar n c N} I(\omega) \quad (1)$$

ここで、 $\beta = (kT)^{-1}$ 、 k は Boltzmann 定数、 T は温度、 $\hbar = h/2\pi$ 、 h は Planck 定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光速、 n は屈折率、 N は系に含まれる分子数である。 $I(\omega)$ はエネルギー準位間の遷移確率に由来する部分で、系の双極子モーメントを $\mu(t)$ とすると、次式のようになる。

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt (\mu(0) \cdot \mu(t))_0 \quad (2)$$

$(\mu(0) \cdot \mu(t))_0$ は平衡状態における平均を表すが、これを双極子モーメントの自己相関関数で置き換えると、 $I(\omega)$ は $\mu(t)$ のパワースペクトルの形を持つことになる⁽¹⁾。したがって、 $\mu(t)$ を求めることができれば、吸収断面積が計算できる。今は、分子動力学法で得られた分子の運動をもとに、 $\mu(t)$ を求めている。ただし、この双極子モーメントは古典力学に基づいて計算された量であるため、そのパワースペクトルをそのまま2の $I(\omega)$ として使うことは正しくない。式1で \hbar を0に近付けた極限を

$$\alpha^C(\omega) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} \alpha(\omega) = \frac{\pi\omega^2}{3\epsilon_0 k T n c} I^C(\omega) \quad (3)$$

と書くと、シミュレーションで得られた双極子モーメントのパワースペクトルはこの $I^C(\omega)$ に対応している⁽²⁾。したがって、実際には式3を使って $\alpha^C(\omega)$ を求めることになる。なお、この場合は周囲の電磁場と分子運動の平衡状態を考えているため、光との相互作用によって起こる分子運動の状態の変化については、シミュレーションの中では考慮していない。

3 分子モデル

分子としては一酸化炭素を想定した。シミュレーションに使用した分子の諸パラメータをTABLE1に示す。分子内の互いに結合している原子の間に働く力のポテンシャル関数は、平衡距離における4次までの導関数を使うことで、非調和性を考慮した (TABLE2)。さらに、分子間の相互作用を表すために、分子外の原子との Lennard-Jones および Coulomb ポテンシャルを考慮した (FIG.2)。分子の振動による分子の双極子モーメントの大きさの変化は、1次関数 $\mu = \mu_0 + \mu_1 R$ で表した (R は結合の平衡長さからの変位)。ここでは、 $\mu_0 = 0.11D$ 、

TABLE 1 Molecular parameters used in the MD simulation.

Weight of atom1(C)	12.0 amu
Weight of atom2(O)	16.0 amu
Equilibrium bond length	1.13 Å
L-J potential parameter ϵ	81.0×10^{-23} J
L-J potential parameter σ	3.11 Å
Point charge on each atom	3.26×10^{-21} C

TABLE2 Intermolecular potential function derivative values at the equilibrium distance r_e .

$\phi''(r_e)$	$\phi'''(r_e)$	$\phi''''(r_e)$
$1.92 \times 10^3 \text{ Jm}^{-2}$	$-1.36 \times 10^{14} \text{ Jm}^{-3}$	$8.08 \times 10^{24} \text{ Jm}^{-4}$

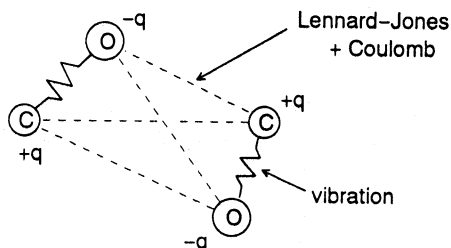


FIG.2 Interactions considered between particles.

$\mu_1 = -3.1 \text{ D}/\text{\AA}$ とした。こうした分子を多数含む系の双極子モーメントは、一つ一つの分子の位置に、上述の大きさを持ち分子軸方向を向いた電気双極子があると考え、その総和として求めた。なお、分子の振動に伴う誘起双極子モーメントの変動については考慮していない。

4 結果および考察

計算は、周期境界を持つ立方体の単位領域内に置かれた108個の分子を対象として行った。初期条件として120Kに相当する運動エネルギーを与え、系の大きさを変えることで、密度を6, 60, 600kg/m³の3通りに設定した。これらはそれぞれ、希薄な気体、飽和に近い気体、液体の状態に相当する。なお以下の結果には、比較のためシミュレーションに使用した分子と同じ寸法、分子内ポテンシャル、双極子モーメントを持つ振動回転モデルに対する120Kにおける量子解も示した。

FIG.3は、1cmあたりの波数を横軸として、回転（遠赤外線）領域の吸収断面積の計算結果を示している。どの条件でも、30~40cm⁻¹を中心とするピークが見られるが、2つの気体の結果と比較して、液体の場合の結果はピークの高さが低く、高波数領域まで広がっている。分子の回転による系の双極子モーメントの変動は、気体の場合は分子間の衝突の頻度が少ないために、個々の分子による正弦波的な変動の単純な重ね合わせに近く、スペクトルは分子の角速度の分布を反映したものになっている。液体では、分子の回転運動は絶えず他の分子との相互作用のために不規則に変動し、そのために双極子モーメントは広い範囲の周波数成分を持つ波形を示すと考えられる。また、気体の計算結果は量子論による理論解（分子間の衝突がまったくない状態に相当する）とよく一致している。飽和に近い気体の計算では、分子間の衝突はある程度の頻度で起こるものの、遠赤外線スペクトルにはほとんど影響は見られない。

FIG.4は、振動回転（近赤外線）領域の吸収断面積の計算結果を示している。気体の結果では、約2180cm⁻¹を中心に、よく知られたP枝（低波数側）とR枝（高波数側）の2個のピークが見られる。量子論では、二原子分子の赤外吸収によるエネルギー準位の遷移の選択律のために、振動準位が遷移する際には回転運動の準位も±1だけ変化することから、これらのピークが現れると説明されている。分子動力学法によるスペクトルでこの構造が現れるのは、基本的には次の理由による。分子内振動の振動数を ω_v 、回転運動の角振動数を ω_r とすると、一般に $\omega_v \gg \omega_r$ である。この分子の双極子モーメントのある成分を観測すると、その大きさは $\cos(\omega_v t) \cos(\omega_r t)$ にほぼ比例する。これは、 $(\omega_v + \omega_r)$ と $(\omega_v - \omega_r)$ の2個の振動数成分に分解できる。また、 ω_v は一般に広がり小さいが、 ω_r は遠赤外線

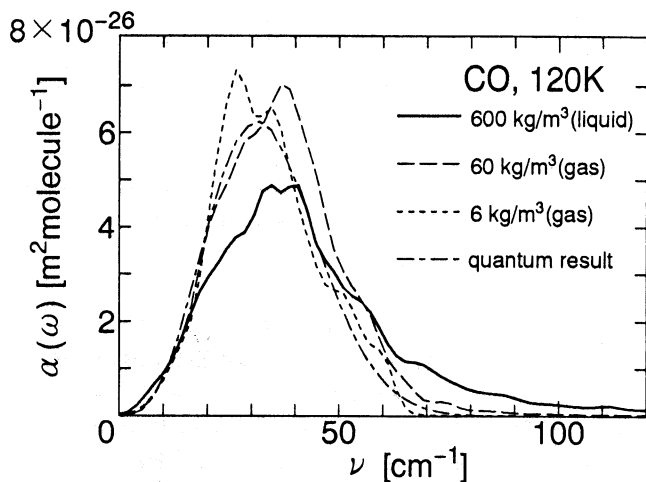


FIG.3 Far infrared spectrum of CO calculated by MD.

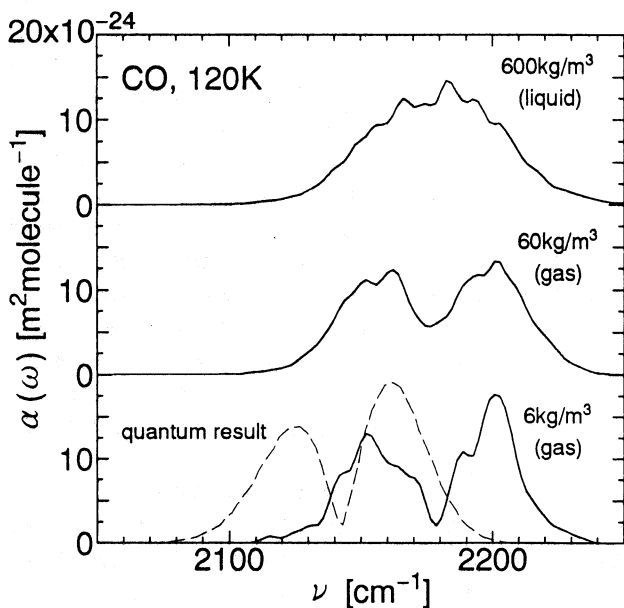


FIG.4 Near infrared spectrum of CO calculated by MD.

スペクトルのピークと同じ程度の分布を持つことから、 ω_v を中心とした2個のピークが観測される。次に条件ごとの変化に注目すると、密度が大きくなるにつれて次第にこれらが融合してゆき、液体では完全に一つの約2180cm⁻¹を中心とするピークとなっている。中心の位置(ω_v)がほとんど変化していないことから、この変化は回転スペクトルで観察されるピークの広がりを反映したものと考えられる。ただし、密度の変化に対するスペクトルの形の変化は回転スペクトルの場合よりも敏感で、気体の範囲でも飽和に近い条件と希薄な条件では形がかなり異なる。また、量子論による解析解と比較すると、もっとも衝突が少ない気体の結果でもかなりのずれが認められる。このことは、量子論では振動のエネルギー準位の不連続性のためにポテンシャル関数の非調和性がより強く現れることを示しており、古典的な分子シミュレーションによる結果に対して補正が必要であることを意味している。

文献

- (1) R.G.Gordon, *Advan. Magn. Reson.*, 3,1 (1968)
- (2) P.H.Berens and K.R.Wilson, *J.Chem.Phys.*, 74,4872 (1981)