

Infrared Spectra of Diatomic Molecules by Molecular Dynamics Method

Shigeo MARUYAMA, Masahiro SHOJI and Souhei MATSUMOTO

Department of Mechanical Engineering

Absorption spectra of gas and liquid phase diatomic molecules are obtained from a molecular dynamics (MD) method. Using the simulated rotational and vibrational motions of carbon monoxide with L-J intermolecular potential and 4th order intramolecular potential, we have calculated absorption spectra as the power spectra of dipole moment of the system. The P- and R- branch feature calculated from the coupled rotational and vibrational motion of gas phase molecules turned to the merged feature for liquid phase.

1. はじめに

放射伝熱は、主として赤外線領域の光（電磁波で近似できる）によるエネルギー伝達である。この光の振動数は、物質を構成する分子の熱運動の振動数に近く、分子と電磁波の相互作用で熱の放射および吸収のスペクトルが決まる。特別に単純な系を除けば、この相互作用を純粋に量子論的な方法で計算することは困難であり、現実の放射伝熱の計算においては波数依存性を無視して灰色体近似とするか、実験によるスペクトルに頼るかが一般的である。ところで、分子動力学によって熱運動がシミュレートできればこれを用いて電磁波との相互作用が見積もれることが期待でき、実際、量子論の近似として、系の双極子モーメントのパワースペクトルと吸収スペクトルを結び付けることができる。この方法によって、永久双極子モーメントを持つ簡単な 2 原子分子である CO の気体と液体の状態について回転および振動運動に起因する赤外吸収スペクトルを計算した。

2. 吸収スペクトルの導出

気体や液体に入射する角振動数 ω 、強度 I_0 の光は、 $I = I_0 \exp\{-\alpha(\omega)Mx\}$ に従って減衰し、減衰係数 $\alpha(\omega)$ は吸収断面積と呼ばれる。ここで、 M は分子の数密度、 x は光の進行方向の距離である。吸収断面積は、電磁波中に置かれた双極子が単位時間当たり吸収するエネルギーから、摂動論を用いて次式のように導ける¹⁾。

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

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。また、 $I(\omega)$ はエネルギー準位間の遷移確率であり、系の双極子モーメントを $\mu(t)$ とすると、

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle_0 \quad (2)$$

となる。アンサンブル平均 $\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle_0$ を系の双極子モーメントの自己相関関数とすれば、 $I(\omega)$ は $\mu(t)$ のパワースペクトルである¹⁾。

分子動力学法で計算する場合、系の双極子モーメント $\mu(t)$ は、個々の分子の電気双極子モーメントの単純なベクトル総和として求められる。ただし、回転・振動のエネルギーは共に連続的であるために、この $\mu(t)$ を式 (2) に代入して得られる古典遷移確率 $F(\omega)$ を用いるためには、式 (1) を

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

と近似する²⁾。

3. 分子モデルと分子動力学

分子モデルとしては、Fig. 1 に示すようにそれぞれの原子を考え、4 次関数の分子内力ポテンシャルで非調和性を考慮した振動を表し、分子外の原子間では Lennard-Jones および Coulomb ポテンシャルで相互作用を

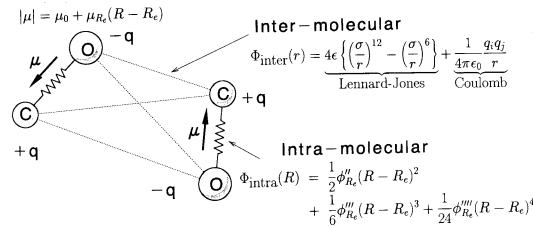


Fig. 1. Interactions considered between atoms.

Table 1. Molecular parameters used in the MD simulation

L-J potential	ϵ	81.0×10^{-23} J
L-J potential	σ	3.11 Å
Point charge on each atom	q	3.26×10^{-21} C
Equilibrium bond length	R_e	1.13 Å
Intramolecular potential	ϕ''_{R_e}	1.92×10^3 Jm ⁻²
	ϕ'''_{R_e}	-1.36×10^{14} Jm ⁻³
	ϕ''''_{R_e}	8.08×10^{24} Jm ⁻⁴
Dipole moment	μ_0	0.11 D
	μ_{R_e}	-3.1 D/Å

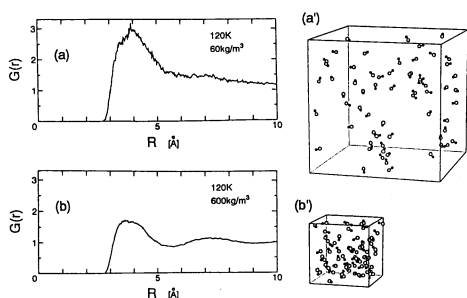


Fig. 2. The pair-correlation functions and instantaneous image of molecules for gas phase (a, a': 60 kg/m³) and for liquid phase (b, b': 600 kg/m³).

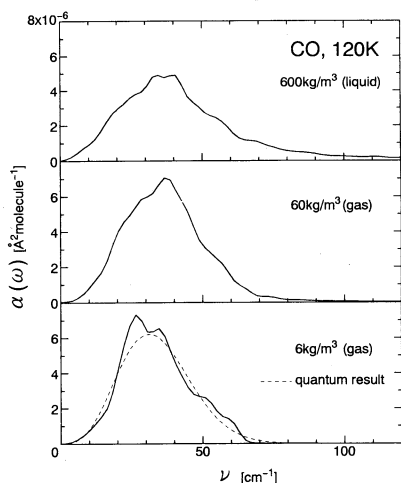


Fig. 3. Far infrared spectra from rotational motion of CO.

考えて分子間力を計算する。また、双極子モーメントとしては簡単のために原子間距離 R の一次関数で近似した永久双極子モーメントのみを考えた (Fig. 1, Table 1).

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、系の大きさを変えることで密度を 6, 60, 600 kg/m³ の 3 通りに設定した。初期条件として 120 K に相当する運動エネルギーを与え、0.2 fs の時間刻みで 100 万回の時間ステップを計算した。この結果得られる 2 体相関関数 (Fig. 2) が密度 60 kg/m³ では一つのピーク、600 kg/m³ では二つめの弱いピークを持つことから、それぞれ、気体、液体の状態に相当すると考えられる。

4. 赤外スペクトル

いずれの密度の場合にも、計算された吸収スペクトル

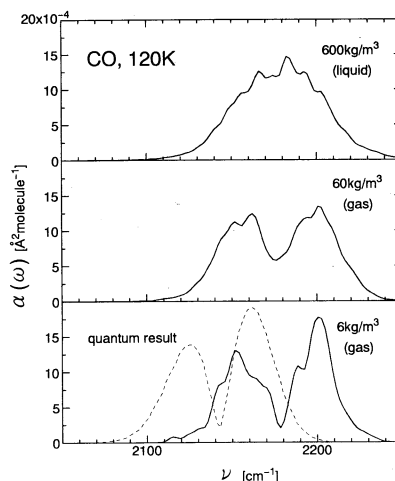


Fig. 4. Near infrared spectra from rotational and vibrational motion of CO.

は遠赤外線領域 (Fig. 3) と近赤外域 (Fig. 4) とにピークを持つ。Fig. 3 の領域のピークは、分子内の振動を考慮しない場合の計算³⁾ とほぼ一致し、これが分子の回転運動による光の吸収であることが分かる。図中には、単独の分子に対してシミュレーションの場合と同一の分子内ポテンシャルと双極子モーメントを仮定して、量子的に計算したうえで、離散的なピークを広げて求めた量子解²⁾ も同時に示す。最も希薄な気体の場合は、この分子間の干渉のない量子解によく一致し、高密度になるとともにピークの高さが低くなり、高波数領域まで広がる。

近赤外域の Fig. 4 は振動回転のスペクトルであり、量子解と希薄な気体の場合は、P 枝と R 枝の 2 個のピークが見られ、およそ 40 cm⁻¹ 程度の波数のずれを無視すれば両者はよく一致している。この波数のずれは、分子動力学では振動のゼロ点エネルギーが表現できないために分子内ポテンシャルの非調和性を過小評価してしまうためであると考えられ、厳密には補正が必要である。さて、高密度となり分子間の相互作用が大きくなると、P 枝と R 枝はしだいに融合し、液体では完全に一つのピークとなっている。この変化は Fig. 3 の回転スペクトルで観察されるピークの広がりに対応している。

参考文献

- 1) R. G. Gordon: *Advan. Magn. Reson.*, **3**, 1 (1968).
- 2) P. H. Berens and K. R. Wilson: *J. Chem. Phys.*, **74**, 4872 (1981).
- 3) 松本・庄司・小竹: 日本機械学会論文集, **B-57**, 3306 (1991).