

# 水分子内包フラーレンの振動スペクトルに関する理論的研究

2P28

東大院工・○渡部大地、八木清、平尾公彦

daichi@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

**【緒言】**物質は空間的制約を受けることで、物理的及び化学的性質に多大なる影響をおよぼされる。ナノチューブやナノケージによる空間的制約を受けた分子の挙動は、振動スペクトルの変化を通して調べることが出来る。最近、Shameemaら<sup>[1]</sup>はフラーレンの内部に分子(CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O)を配置し調和振動解析を行うことにより、X-H伸縮(X:C,N,O)の振動数にblue shiftが起こる、すなわち結合が硬くなることを理論的に予測した。しかし、彼らの理論計算ではフラーレン内での分子の熱揺らぎの効果、および非調和性の効果が考慮されていない。本研究では、H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>に対しこれらの効果が水分子に与える影響を詳細に検討した。

**【計算方法】**まず密度汎関数法により、H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>の安定構造に対するエネルギー、調和振動数、そして非調和振動数を調べた。汎関数にはB3LYPを、基底関数にはケージとなるC<sub>60</sub>にSTO-3G、内包される水分子にcc-pVDZを用いた。次に温度一定の分子動力学(MD)シミュレーションを行い、得られたランダムな構造に対し非調和振動計算を行った。MD計算は計算コストが大きいため、半経験的計算手法であるPM3法を用いた。非調和振動数はハイブリット法であるONIOM法により計算した。C<sub>60</sub>は低レベルなPM3法で、H<sub>2</sub>Oは高レベルなB3LYP/cc-pVDZ法を適用した。さらにONIOM法とB3LYP法の結果を比較することで、ONIOM法で得られた振動数に対する補正を行った。

**【結果】**図1の構造を基準として、フラーレン内部で水分子が存在し得る複数の配向に対し、水分子を反時計回りに回転させた際のエネルギー差は、最も不安定な配向と、最安定配向の間でも約0.7 kcal/molしかない。これは常温におけるエネルギー $k_B T=0.6$  kcal/molと同程度であり、従ってフラーレン内部の水分子は熱運動により自由な配向を取ることが示唆される。複数の異なる配向に対する調和振動計算から、O-H対称伸縮振動に10~30cm<sup>-1</sup>、逆対称伸縮振動に5~15 cm<sup>-1</sup>のblue shiftが得られた。一方、3つの安定構造に対する非調和振動計算では対称伸縮はいずれもblue shiftするが、逆対称伸縮は逆にred shiftすることが分かった。以上より、H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>の赤外吸収スペクトルは水分子の熱運動を反映し有限の線幅を持ち、その定量的な見積もりには非調和性が重要であることが分かった。

そこで、次に熱運動による水分子の配向の揺らぎの効果を考慮するために、温度一定のMDシミュレーションを行った。無作為に取り出した構造に対する非調和振動計

算を行いヒストグラムにすることで、非調和性と熱揺らぎを考慮した振動スペクトルが得られた。図2は、温度100Kにおける振動スペクトルである。その他の振動スペクトルについては、当日発表する。

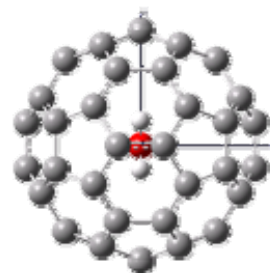


図1 H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>の構造

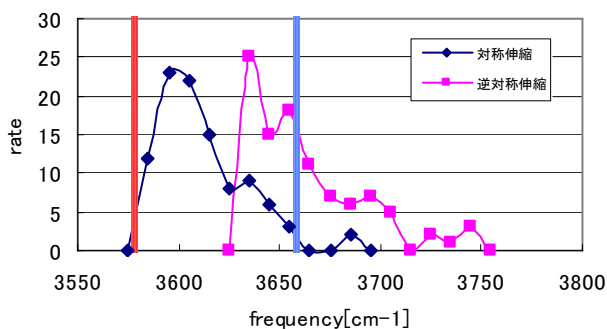


図2 T=100K時の振動スペクトル

(赤線：H<sub>2</sub>Oの対称伸縮振動数、青線：H<sub>2</sub>Oの逆対称伸縮振動数)

[1]O.Shameema, C. N. Ramachandran, and N. Sathyamurthy, J. Phys. Chem. A,110, 2 (2006)