

【序】CH や OH 結合の高次倍音振動吸収強度は分子振動に伴う電荷分布の変化を基音とは異なる形で表現して興味深い。Burberry らは、有機化合物の CH 伸縮振動スペクトルの倍音吸収強度は $\Delta\nu$ とともに弱くなるが、 $\Delta\nu=3$ 以上の値は分子の種類によらず各 CH 結合についてほぼ等しい値になるという Universal Intensity Concept を報告した^[1]。また、OH 結合についても同様の傾向が分かっている^[2]。今回は Bader らの AIM(atoms in molecules)^[3]の理論を用いて分子の双極子モーメントを各原子の charge と atomic dipole の寄与に分け、振動による分子内の電荷分布の変化、及びそれぞれの倍音吸収強度への寄与を調べた。また、双極子モーメントと振動波動関数の影響を別々に見るために、双極子モーメントを核間距離 R の変位についてテイラー展開し、解析した。

【計算】硝酸(NA)、酢酸(AA)、メタノール(ME)、tert-BuOH(TB) について、B3LYP 汎関数及び 6-311++G(3df, 3pd) 基底関数を用いて分子の構造最適化を行ったのち、OH 結合の距離のみを変化させ、ポテンシャル関数及び双極子モーメント関数 $\bar{\mu}$ を得た。さらに AIM 法によって決定される原子 α 周りの体積 V_α を用いて、 $\bar{\mu}$ を charge の寄与 $\bar{\mu}_q$ と atomic dipole の寄与 $\bar{\mu}_m$ に分けた。

$$\bar{\mu} = \sum_{\alpha} (Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} (Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}) \mathbf{R}_{\alpha} - \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}} \mathbf{r}_{\alpha} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \bar{\mu}_q + \bar{\mu}_m \quad (1)$$

ここで \mathbf{R}_{α} 、 \mathbf{r}_{α} はそれぞれ原子 α の核座標、核 α から電子への位置ベクトルで、 $\bar{\mu}_m$ は各原子上の電子密度の重心が \mathbf{R}_{α} からずれることによる寄与である。ポテンシャル関数を Morse 関数に、 $\bar{\mu}$ 、 $\bar{\mu}_q$ 、 $\bar{\mu}_m$ を 10 次の多項式にフィットし、ローカルモード描像のもとで吸収強度を計算した。

【結果】図 1.1~1.3 に、NA、AA、ME、TB の $\bar{\mu}$ 、 $\bar{\mu}_q$ 、 $\bar{\mu}_m$ の有効方向(基音を除く倍音の吸収強度の和が最大になるように最適化された方向^[2])成分を OH の結合距離の変位 ΔR (Å) の関数として示した。ただし平衡位置での各成分 μ 、 μ_q 、 μ_m の値は 0 にシフトしている。平衡位置付近をみると、 $\Delta R > 0$ では μ_m の寄与が、また $\Delta R < 0$ では μ_q の寄与が大きい。 ΔR が大きいところでは、 μ_q と μ_m は逆符号を持ち、 μ_q の寄与の方が大きい(NA のみ例外)。 μ は大きな分子依存性をもつが、 μ_m はほとんど分子依存性を示さない。 μ_m をさらに構成原子の atomic dipole の寄与に分けたところ、水素が結合している酸素原子の寄与が支配的であることがわかった。

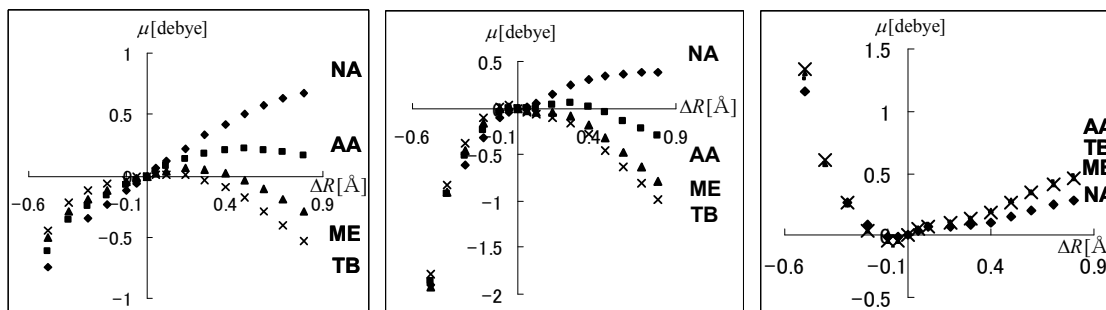


図 1.1 双極子モーメント関数 μ 図 1.2 charge の寄与 μ_q 図 1.3 atomic dipole の寄与 μ_m

図 2 に遷移双極子モーメントへの μ_q 、 μ_m の寄与を示す。基音では OH 隣接基の電子吸引性が大きいほど $\langle v | \mu_q | 0 \rangle$ は大きく、 $\langle v | \mu_m | 0 \rangle$ は小さくなっているが、 $\langle v | \mu_q | 0 \rangle$ の寄与の方が大きいため

に、置換基の違いが強調されることになる。一方、倍音ではほとんどの場合、 $\langle v|\mu_q|0\rangle$ と $\langle v|\mu_m|0\rangle$ は逆符号であり、 $\langle v|\mu_q|0\rangle$ の寄与の方がわずかに大きい。特に $v \geq 3$ において、もともとの μ_q の分子依存性は μ_m よりずっと大きい(図 1.2、1.3)にも関わらず、 $\langle v|\mu_q|0\rangle$ の分子依存性は小さくなってしまっている。このことは μ_q の非線形性と振動波動関数の非調和性に起因することと考えられるが、以上の結果だけから考察するのは困難である。

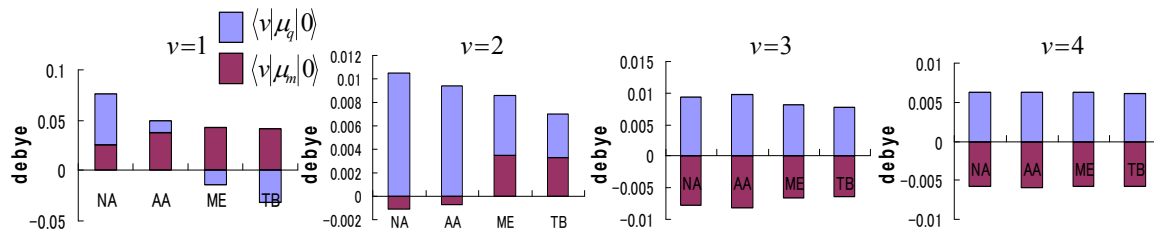


図 2 遷移双極子モーメントの AIM 分解

そこで双極子モーメントを ΔR についてテイラー展開し、4次までの寄与を調べた。

$$\langle \psi_v | \mu(R) | \psi_0 \rangle = \langle \psi_v | \Delta \mu(R) | \psi_0 \rangle = \langle \psi_v | \sum_{n=1} C_n \Delta R^n | \psi_0 \rangle = \sum_{n=1} C_n \langle \psi_v | \Delta R^n | \psi_0 \rangle \quad (2)$$

今回扱った分子のポテンシャル関数はほぼ同じ振る舞いをし^[2]、 $\langle \psi_v | \Delta R^n | \psi_0 \rangle$ 部分の分子依存性は小さい。このため、遷移双極子モーメントの分子依存性は C_n の違いによる。例として図 3.1、

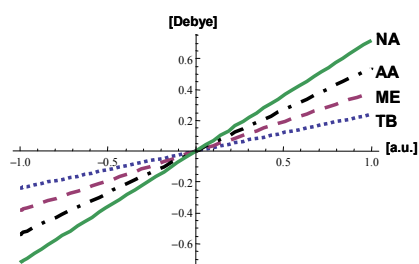


図 3.1 $\Delta\mu$ の 1 次成分

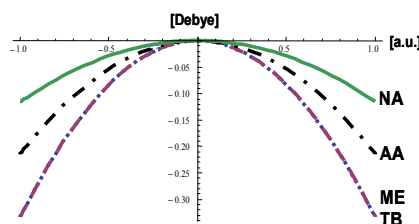


図 3.2 $\Delta\mu$ の 2 次成分

3.2 の 1 次と 2 次の寄与を考える。 $\Delta\mu$ の 1 次の寄与は ΔR に比例し、電荷 $+C_1$ と $-C_1$ の点電荷による寄与と解釈できる。2 次の寄与は $\Delta\mu = C_2 \Delta R^2 = (C_2 \Delta R) \Delta R$ だから、OH が ΔR ずれたとき電荷 C_1 を $C_2 \Delta R$ だけ変化させる。図より $C_1 > 0$ 、 $C_2 < 0$ で、OH 隣接基の電子吸引力が強いほど、1 次の傾きは大きく、逆に 2 次の曲率の大きさは小さい。これらの傾向は AIM による各原子上の電荷の ΔR 依存性とも一致した。

次に(2)式の和を考えることで、Universal Intensity Concept を解析する(図 4)。基音では 1 次の寄与に、わずかにある 2 次の寄与が分子依存性を強調するように作用している。逆に倍音では、それぞれの次数ごとの分子依存性は大きいものの、2 次の寄与は 1 次の寄与に含まれる分子依存性を弱くし、また 3 次、4 次の寄与は 2 次の寄与の分子依存性を弱くするように働いていることが分かる。

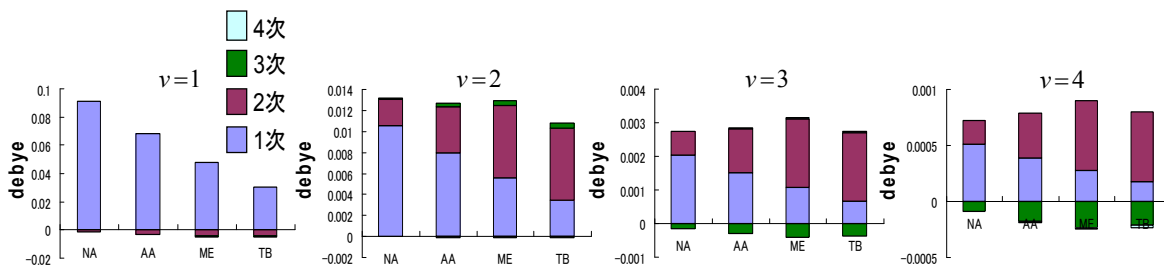


図 4 遷移双極子モーメントへの 1~4 次の積分の寄与

[1]M.S.Burberly et al. *J.Chem.Phys.* **71**,4768(1979) ; [2]K.Takahashi et al. *J.Phys.Chem.A* **107**,11092(2003);*ibid.* **109**,4242(2005) ; [3]R.F.Bader et al. *J.Chem.Phys.* **87**,1142(1987)