

4P120

XH 伸縮振動に伴う電荷分布の変化と倍音吸収強度に関する理論的解析 (慶大院理工) ○高橋 博一, 藪下 聡

【序】XH(X=O,C)伸縮振動の基音の吸収強度には、置換基の電子吸引性の違いが強く反映される。一方、倍音では置換基の違いによらず、ほぼ等しい値になることが知られていて、“Universal Intensity Concept^[1]”と呼ばれている。吸収強度の分子依存性を決めているのは主に双極子モーメント関数(DMF)である。分子を点電荷の集まりで近似し、DMFの分子依存性を議論した報告は多いが、実際には電子は空間的に広がり分布をもつため、点電荷だけでは表現しきれない。本研究では、AIM(Atoms in Molecules)法^[2]を用いて双極子モーメントを各原子の charge と atomic dipole の寄与に分けることで、振動による分子内の電荷分布の変化を詳細に調べ、吸収強度の分子依存性について考察した。また、電子波動関数を Herzberg-Teller 展開することで、吸収強度と電子励起状態の波動関数、及びエネルギーとの関係についても考察を行った。

【計算・理論】 *tert*-ブチルアルコール(TB)、メタノール(ME)、酢酸(AA)、硝酸(NA)について、B3LYP汎関数及び6-311++G(3d,3p)基底関数を用いて分子の構造最適化を行ったのち、OHの結合距離のみを変化させ、ポテンシャル関数及びDMF $\bar{\mu}$ 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 を用いると、 $\bar{\mu}$ は

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

のように charge の寄与 $\bar{\mu}_q$ と atomic dipole の寄与 $\bar{\mu}_m$ に分解できる。ただし \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、 $\bar{\mu}_m$ は各原子核の周りの電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が非対称であるため、その重心が \mathbf{R}_{α} からずれることによる寄与である。

振動の波動関数はローカルモード描像のもと、1次元の振動運動の Schrödinger 方程式をグリッド法により解いて求めた。

【結果・考察】 DMF $\mu(R)$ を OH の核間距離の変位 ΔR の多項式で展開すると、1次と2次成分が主成分となる。置換基の電子吸引性が大きいほど1次の傾き $C_1 (> 0)$ は大きく(図1)、2次の曲率 $C_2 (< 0)$ の絶対値は小さい(図2)ことが分かった。

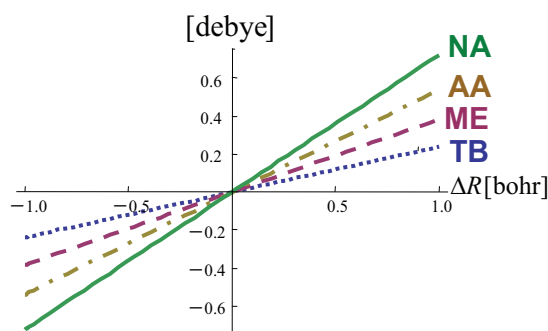


図1 DMFの1次成分 $C_1 \Delta R$

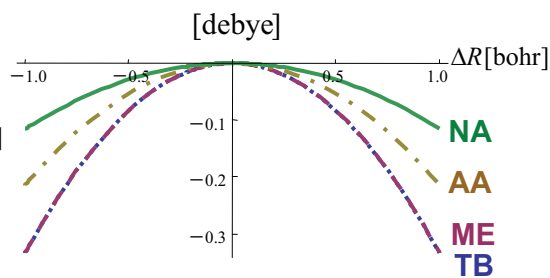


図2 DMFの2次成分 $C_2 \Delta R^2$

次に、遷移モーメントを上と同様に ΔR の多項式で展開すると、

$$\langle \nu | \mu(R) | 0 \rangle = \langle \nu | \sum_{n=1} C_n \Delta R^n | 0 \rangle = \sum_{n=1} C_n \langle \nu | \Delta R^n | 0 \rangle \quad (2)$$

のように DMF の n 次成分の寄与の和として表現できる。今回扱った分子ではポテンシャル関数は分子依存性が小さいため、 $\langle \nu | \Delta R^n | 0 \rangle$ の部分の分子依存性は無いと見なせる。よって遷移モーメントの分子依存性は展開係数 C_n によって決まる。図 3 に遷移モーメントへの 1～4 次成分の寄与を、それぞれの符号も含めて示した。

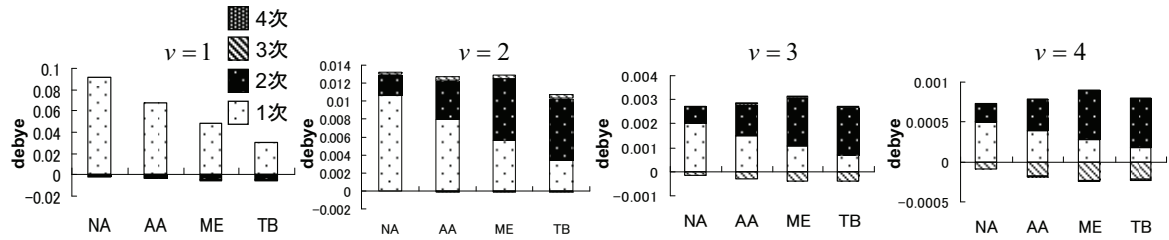


図 3 遷移双極子モーメントへの 1～4 次成分の寄与

基音 ($\nu = 1$) では、 $\langle \nu | \Delta R | 0 \rangle$ が $\langle \nu | \Delta R^n | 0 \rangle$ ($n \geq 2$) に比べて非常に大きい。そのため 1 次成分の寄与 $C_1 \langle \nu | \Delta R | 0 \rangle$ が支配的であり、置換基の違いが強く現れている。一方、倍音 ($\nu \geq 2$) では 2 次成分の寄与 $C_2 \langle \nu | \Delta R^2 | 0 \rangle$ が大きくなり、かつ 1 次成分に含まれる分子依存性を弱くするように寄与している。これには C_1 が大きい分子ほど C_2 の絶対値が小さいという逆の相関関係があることが重要である。

そこで次に C_1 、 C_2 の物理的な解釈を与えるため、DMF を (1) 式にしたがって分解したところ、1 次成分の分子依存性は μ_q に、2 次成分の分子依存性は O 原子の atomic dipole に現れることが分かった。さらに、振動による O、H 原子の AIM 電荷の変化などを調べることで、最終的に C_1 には平衡位置での O-H の分極の強さが、 C_2 には結合距離を変化させたときの O-H 間での電荷の流れやすさの違いが反映されていることがわかった。

次に電子励起状態の波動関数、及びエネルギーと関連させて C_1 、 C_2 の物理的解釈について考えた。Herzberg-Teller 展開、すなわち核間距離を ΔR 変化させたときの基底状態の電子波動関数 $\psi_e(\mathbf{r}; \Delta R)$ を平衡核配置の電子波動関数 $\psi_e(\mathbf{r}; 0)$ で展開したものを

$$\psi_e(\mathbf{r}; \Delta R) = \psi_e(\mathbf{r}; 0) + \sum_{i \neq e} a_i \psi_i(\mathbf{r}; 0) \Delta R + \sum_j b_j \psi_j(\mathbf{r}; 0) \Delta R^2 + \dots \quad (3)$$

とし、これと 2 次 (= 1 次) まで展開した双極子演算子 $\hat{\mu}(\mathbf{r}; \Delta R) = \hat{\mu}(\mathbf{r}; 0) + (\partial \hat{\mu} / \partial R) \cdot \Delta R$ を用いて双極子モーメント関数を 2 次まで書き表すと、

$$\begin{aligned} \mu(R) &= \int \psi_e^*(\mathbf{r}; \Delta R) \hat{\mu}(\mathbf{r}; \Delta R) \psi_e(\mathbf{r}; \Delta R) d\mathbf{r} \\ &= \mu(0) + \left(2 \sum_{i \neq e} a_i M_{ie}(0) + \partial \hat{\mu} / \partial R \cdot \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \Delta R + \left\{ \sum_{i \neq e} \left(a_i^2 M_i(0) + 2 \partial \hat{\mu} / \partial R \cdot a_i M_{ie}(0) \right) + 2 \sum_j b_j M_{je}(0) \right\} \Delta R^2 \quad (4) \end{aligned}$$

となる。ここで、 a_i 、 b_j は核間距離を変えたときの摂動のハミルトニアン H' の行列要素および電子状態のエネルギー ε_i を含む項であり、 $\hat{\mu}$ は双極子演算子、 M_{ie} は電子状態 i 、 e 間の遷移モーメントである。これら成分の置換基依存性に関する議論については当日報告する。