

二原子分子 AH の赤外吸収強度の分子依存性に関する理論的研究
(慶大院理工) 高橋博一, 藪下聡

A theoretical study on the IR intensity dependence of diatomic hydrides AH
(Keio Univ.) Hirokazu Takahashi, Satoshi Yabushita

【序】XH(X=C,O)伸縮振動の基音、及び倍音吸収強度の分子依存性は、振動波動関数 ψ_v と双極子モーメント関数(DMF) μ の分子依存性によって決まる。我々は以前^[2]、XH(X=C,O)伸縮振動の倍音吸収強度が置換基依存性をほとんど持たないという”universal intensity concept^[1]”の解析を行った。その際、DMFを、核間距離の平衡位置からのずれ ΔR に関する2次式で展開すると、1次と2次の展開係数 C_1 、 C_2 の間にlinearな正の相関が見られること、さらに、 ψ_v と C_1 、 C_2 の間にも密接な関係があることを示した。これらの特徴は、倍音を含む赤外吸収強度の分子依存性を解釈する上で重要である。以前の解析ではポテンシャル関数の分子依存性が小さい分子を比較していたが、今回はポテンシャル関数の異なる二原子分子AH(A=第2,3,4周期の典型元素)に注目する事で、 ψ_v と C_1 、 C_2 のもつ特徴をより一般的に明らかにすることを目的とする。本発表では分子振動に伴う電荷分布の変化に注目し、またモース関数を用いて、DMF及び非調和振動波動関数についても議論する。

【計算方法】二原子分子 AH(A=第2,3,4周期の典型元素)について、B3LYP汎関数及び6-311++G(3d,3p)基底関数を用いて核間距離の最適化を行ったのち、AHの核間距離を変化させてポテンシャル関数及びDMF μ を得た。振動波動関数はポテンシャル関数をモースポテンシャルで近似した場合の解析解を用いた。

【結果・考察】

1. 双極子モーメント関数の分子依存性について

図1にAHのDMFの C_1 、 C_2 の計算結果を示す。置換基の異なるOHやCH結合の場合と同様に、 C_1 、 C_2 の間にlinearな相関が見られる。以下ではまずこの原因について考察する。

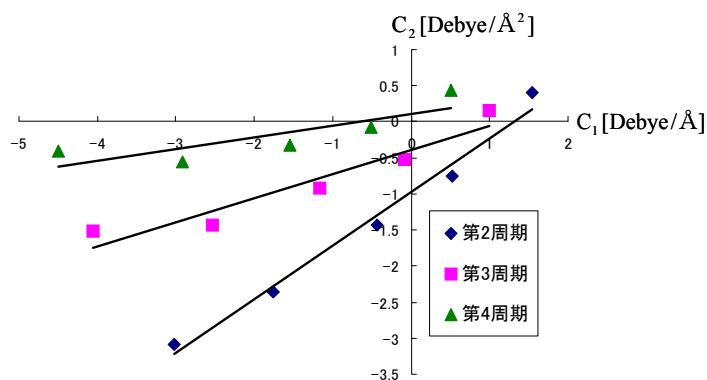


図1 二原子分子AHのDMFの展開係数 C_1 、 C_2 の関係

(実線は各周期の1,2属を除いた5つの点を線形フィットした直線)

多くの場合、二つの分子A,BのDMFの差 $\mu^A - \mu^B$ は、指数関数を用いて(1)式のように近似できる。この(1)式は、HFで求めたDMFとMP2、QCISDで求めたDMFの差が次式でフ

フィット出来ることを示した論文^[1]を参考にしたもので、AHの平衡位置からのずれを x とし、 μ^A 、 μ^B はそれぞれの平衡位置における値を 0 にシフトし、 $\mu^{A,B}(x=0)=0$ としている。

$$\mu^A - \mu^B = a(1 - e^{bx}) \quad (1)$$

第 2、3、4 周期において、参照分子 B をそれぞれ FH、ClH、BrH として(1)式にフィットした結果を表 1 に示す。表 1 より a 、 b はすべて正であり、原子 A の電気陰性度が増加すると a は減少し、 b は微増するという傾向が見られる。ここで、(1)式の右辺をテイラー展開すると、

$$a(1 - e^{bx}) = -a\left(bx + \frac{b^2}{2!}x^2 + \frac{b^3}{3!}x^3 + \dots\right) \quad (2)$$

であり、1 次と 2 次の係数の比をとると、 $(\frac{ab^2}{2})/ab = b/2 > 0$ になる。つまり C_1 、 C_2 がつくる直線の傾きは b のみに依存する。また、同一周期では b の分子依存性は小さい。したがって B として選んだ参照分子の C_1 、 C_2 と他の分子の C_1 、 C_2 を結ぶ直線の傾きは分子依存性が小さいはずである。このため図 1 のように C_1 、 C_2 はほぼ一つの直線上に乗る。

表 1 a [Debye]、 b [bohr⁻¹] の値

	BH	CH	NH	OH
a	5.65	3.77	2.14	0.87
b	0.40	0.43	0.45	0.58
	AlH	SiH	PH	SH
a	14.66	7.72	4.43	1.83
b	0.18	0.23	0.25	0.30
	GaH	GeH	AsH	SeH
a	24.53	11.15	5.26	2.04
b	0.10	0.16	0.20	0.25

2. 指数関数と振動波動関数の関係

次に、DMF と振動波動関数との関係について考える。まず、 $\mu\psi_0$ を(3)式のように振動波動関数 ψ_v の完全性を使って展開する。

$$\mu\psi_0 = \sum_{v=0} m_v \psi_v \Rightarrow \mu = \sum_{v=0} \langle v | \mu | 0 \rangle F_{v,0}, \quad F_{v,0} \equiv \frac{\psi_v}{\psi_0} \quad (3)$$

すると DMF は商関数 $F_{v,0}$ (ψ_v を $v=0$ の振動波動関数 ψ_0 で割ったもの) の線形結合で表現でき、その展開係数は遷移モーメントである。この展開は実験で得られた基音と倍音吸収強度から DMF を求める際に用いられてきた^[4,5]。多くの分子において、遷移モーメントは振動量子数 v の値とともに指数関数的に小さくなることが知られており、AH の場合も基音成分 F_{10} が(3)式の主成分である。この F_{10} は、モースポテンシャル $V(x) = D_e(1 - e^{-\alpha x})^2$ の固有状態 ψ_1 、 ψ_0 を用いると(4)式のように、指数関数一個で表現される。

$$F_{10} \equiv \frac{\psi_1}{\psi_0} = \sqrt{\frac{1}{\chi_e} - 3} [(1 - 2\chi_e)e^{\alpha x} - 1] \quad (4)$$

ここで、 χ_e は非調和定数である。 α は第二周期が 0.92~1.38、第三周期が 0.71~0.98、第四周期が 0.71~0.90 で、表 1 の b と同程度の大きさである。このように、(1)式は DMF の主成分である F_{10} とよく似た関数であるために、DMF の分子依存性を表現できていると考えられる。分子振動に伴う電荷分布の変化など、その他の解析結果については当日報告する。

[1]M.S.Burberry *et al.* *J.Chem.Phys.***71**,4768(1979). [2]高橋博一、藪下聡、第 3 回分子科学討論会 2009(名古屋) 4P120. [3]H.G.Kjaergaard *et al.* *Can. J. Chem.* **77**, 1775(1999).

[4]J.Trischka, H.Salwen, *J.Chem.Phys.* **31**, 218(1959).

[5]K.Takahashi *et al.*, *J.Phys.Chem.A.***109**, 4242(2005).