

水素結合系 X H... Y における X H 伸縮振動の 基音及び倍音吸収強度に関する理論的研究

¹慶應義塾大学院・理工

○古舘駿貴¹, 森本涼介¹, 藪下聡¹

Theoretical investigation on the absorption intensities of fundamental and overtone XH stretching vibrations in hydrogen bond complexes XH...Y

○Shunki Furudate¹, Ryosuke Morimoto¹, Satoshi Yabushita¹

¹ Graduate School of Engineering, Keio University, Japan

【Abstract】 It is well known that, in most OH and CH hydrogen bond systems, fundamental wavenumbers decrease, and the absorption intensities greatly increase. Less well known is the fact that the intensities of some overtones decrease. These observations for both fundamental and overtone intensities should be explained by a common characteristic of the dipole moment function (DMF) of each complex.

In this investigation, we employed polarizable continuum model (PCM) to evaluate solvent environmental effects. We found that complex's DMF is increased greatly by PCM because the strong electrostatic effect of the hydrogen bond causes large induced dipole in the dielectric. Therefore, strong reaction field acts back on the DMF, and the absorption intensities change greatly.

【序】 水素結合によってOH基やCH基の伸縮振動の振動波数が低下し、その吸収強度が顕著に増加することは古くからよく知られている。一方、いくつかの水素結合系で、その倍音吸収強度は減少することも報告されている¹⁾。これら二つの現象は、複合体の共通する双極子モーメント関数 (DMF) $\mu(\Delta R)$ の特徴を反映したもののはずである。

本研究では実際の水素結合系が液相に存在することを考慮し、PCM法によって近似的に溶媒効果を取り入れた。その結果、水素結合複合体が強い双極子モーメントを持つために連続場である溶媒に大きな誘起双極子が生じ、その反応場が複合体の双極子モーメントに影響して赤外吸収強度が大きく変化することがわかった。

【計算方法】

基底状態から振動量子数 v への遷移の赤外吸収強度は下式のように、遷移双極子モーメント $d_{v,0}$ に支配される。なお、ここに含まれる C は係数である。

$$A_{v,0} = C v_{v,0} \langle \psi_v | \mu(\Delta R) | \psi_0 \rangle^2 = C v_{v,0} d_{v,0}^2$$

ROH 種の単体と水素結合複合体について、*Gaussian09* で B3LYP 汎関数を用いて一点計算を行うことで 1次元の Local Mode (LM) 描像の振動波動関数と DMF を決定した。基底関数は OH 基と水素結合受容原子のみ 6-311++G(3df,3pd) とし、その他は 6-31G を用いた。また、DMF の置換基依存性を可視化するために、低次倍音吸収強度を良く再現する DMF の有効方向 ($\theta_{\text{eff}}, \varphi_{\text{eff}}$) を sum-rule²⁾ から決定し、1方向成分の DMF を得た。

ここで、1次元化した DMF を6次の多項式展開で書き下す。

$$\mu(\Delta R) = M_0 + M_1\Delta R + M_2(\Delta R)^2 + \dots$$

このとき振動量子数 $0 \rightarrow v$ の遷移モーメント d_{v0} は次式のように表現される。

$$d_{v0} = M_1 \langle \psi_v | \Delta R | \psi_0 \rangle + M_2 \langle \psi_v | (\Delta R)^2 | \psi_0 \rangle + \dots = \mathbf{M} \cdot \mathbf{I}_v$$

このように遷移モーメントは、DMFの展開係数を成分とする \mathbf{M} ベクトルと、 $\langle \psi_v | (\Delta R)^n | \psi_0 \rangle$ ($n=1,2,\dots$) を成分とする \mathbf{I}_v ベクトルの内積として表せる。そのため、単体と複合体の赤外吸収強度の比較はこれらのベクトルを用い、 M_1M_2 プロット³⁾ という形式で図的に行える。なお、水素結合系のポテンシャル曲面 (PES) は分子依存性が小さく、 M_1M_2 プロットで議論を行う際に \mathbf{I}_v は単体のものを共通して用いることができる。

【結果・考察】

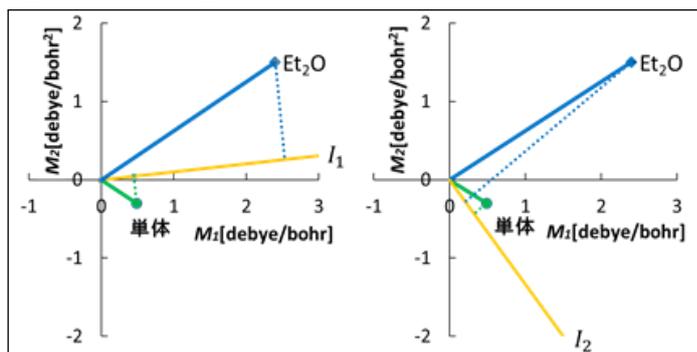


Fig. 1. M_1M_2 Plot Data

水素結合による基音・倍音吸収強度の変化は、過去に Sandorfy らが摂動論を用いた基準振動による振動解析でも指摘している⁴⁾。彼らは赤外吸収強度 A_{v0} に対して M_1 をプロットすると、基音吸収強度は単調増加するのに対して倍音吸収強度はある点で極小を取ることを見出した。我々も同様の計算を行い、 M_2 についてのプロットでも基音吸収強度は単調増加し、倍音吸収強度はある点で極小になることが分かった。このことを M_1M_2 プロットに対応させると、 M_1M_2 の増加した複合体では、単体に比べ、 \mathbf{I}_1 との射影値は大きく増大し、逆に \mathbf{I}_2 との射影値は減少することに相当する。

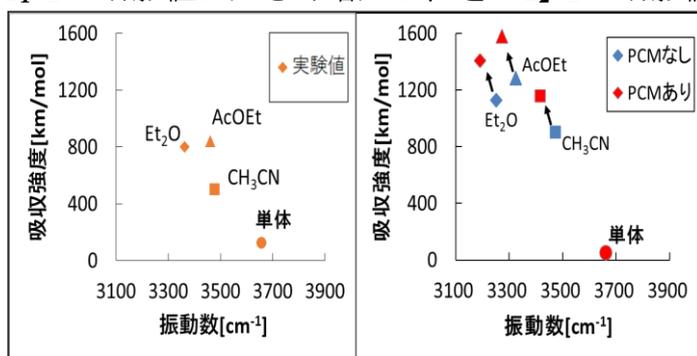


Fig. 2. Absorption intensities of fundamental⁵⁾

連続場の溶媒に大きな誘起双極子を生み出し、それが自分に強く返るからだと考えられる。計算で OH 基の吸収強度を定性的には再現できているものの、実験結果と比べてかなり過大評価されている。これは、OH 基伸縮を一次元の LM 描像と仮定したことで、水素結合の静電的な影響が過大評価されたためと推測している。

【参考文献】

- [1] Y. Futami, Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5580 (2016). [2] K. Takahashi, et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 4242 (2005). [3] H. Takahashi, S. Yabushita. *J. Phys. Chem. A* **26**, 5491 (2013). [4] C. Sandorfy, et al. *Can. J. Chem.* **50**, 3161 (1972) [5] H. Tsubomura, *J. Chem. Phys.* **24**, 927 (1956).

PhOH 単体と PhOH \cdots Et₂O 複合体の計算結果を右に示す。 $d_{v0} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{I}_v$ を比較すると、 \mathbf{I}_1 では複合体の d_{v0} が非常に大きいのに対し、 \mathbf{I}_2 では複合体の \mathbf{M} ベクトルと \mathbf{I}_2 ベクトルの交差角が直角に近く、 d_{v0} が小さくなっている。このことが水素結合の形成による基音・倍音吸収強度の特性変化を説明している。

n-heptane ($\epsilon=1.91$) を溶媒に用いた PCM 計算を含む結果を示す。左図が単体と各種複合体の基音吸収強度の実験値、右図がその計算値である。誘電率が非常に低い溶媒を用いたにも関わらず、溶媒効果によって赤外吸収強度は大きく変化した。これは水素結合複合体が強い双極子モーメントを持つため、