

ROH類分子のOH伸縮振動における双極子モーメント関数と その核座標微分量の理論解析

慶大院理工

○久賀谷有人, 露木雅文, 藪下聡

Theoretical analysis of the dipole moment function and its nuclear coordinate derivatives for OH stretching vibration of ROH type molecules

○Yuto Kugaya, Masafumi Tsuyuki, Satoshi Yabushita

Graduate School of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】

We have shown a linear relationship between the first- and second-order nuclear coordinate derivatives M_1 and M_2 of the dipole moment function (DMF) of ROH molecules. To clarify further its chemical picture, we carried out analytical evaluation of M_1 and M_2 by using the linear response function in conceptual DFT. As a result, we obtained M_1 and M_2 which agree well with those obtained by fitting to polynomials and by numerical differentiation. With the analytical evaluation, it becomes possible to separate contribution from each of the chemical bonds to M_1 and M_2 .

【序】

ROH 類分子において、その OH 伸縮振動の倍音吸収強度は置換基依存性が非常に小さいという性質 (Universal Intensity Concept^[1]) が知られている。この本質を理解するため、我々は双極子モーメント関数(DMF)を、OH 基の核間距離変位 ΔR の多項式 $\sum_n M_n \Delta R^n$ で展開し分析した[2]。その結果、各分子の M_1, M_2 の間に直線関係があり、さらに、 M_1 は分子の電気陰性度や溶液中での酸性度に、 $|M_2|$ は硬さ・軟らかさに相関するという興味深い傾向が明らかになった[3]。

DMF の核座標微分量である M_1, M_2 が直線関係を有することに関して、これまで点電荷モデルや Morse 振動波動関数を用いた解析で説明したが[3]、その化学的概念を第一原理的に示してはいない。そこで本研究では、電気陰性度や硬さ・軟らかさといった化学的概念をエネルギーの汎関数微分として定式化する概念的 CDFT (CDFT) [4]に注目した。CDFTにおける線形応答関数は、外部ポテンシャルの摂動とそれによる電子密度の応答を結び付けるものである。 M_1, M_2 は OH 基の伸縮振動に伴う電子密度の核座標微分量で表されるため、この線形応答関数を用いることでも評価が可能である。さらに線形応答関数を用いることで、既存の方法では解析できなかった、具体的な摂動の伝播の様子を議論することが可能になる。

線形応答関数を用いて摂動の伝播を議論する際、[4]の指摘にあるように、先行研究の多くは、外部ポテンシャルの変化に伴う 2 電子積分項 (クーロンポテンシャル、交換相関ポテンシャル) の結合を無視してきた。しかし OH 基伸縮振動に伴う電子密度変化の置換基依存性を評価する今回の場合、その近似は妥当でない。これを踏まえて本研究では、先述の近似を行わないで線形応答関数を評価する計算プログラムを作成して、 M_1, M_2 を求めた。

【理論】

本研究では、DMF を倍音吸収強度が最大となる方向 (有効方向) に 1 次元化して議論を行う。DMF $\mu(\Delta R)$ が電子密度 $\rho(\mathbf{r}; \Delta R)$ を用いて式(1)のように書けることを利用すると、変数 ΔR の多項式展開係数 M_n は、式(2)のように、電子密度の微分量を用いて

表すことができる。

$$\mu(\Delta R) = \Delta R \cos \theta_{\text{eff}} - \int \rho(\mathbf{r}; \Delta R) r_{\text{eff}} d\mathbf{r} \quad (1)$$

$$M_n = \delta_{1n} \cos \theta_{\text{eff}} - \frac{1}{n!} \int \left[\frac{\partial^n \rho(\mathbf{r}; \Delta R)}{\partial (\Delta R)^n} \right]_{\Delta R=0} r_{\text{eff}} d\mathbf{r} \quad (2)$$

ここで、線形応答関数 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は、 N 電子系の電子密度を外部ポテンシャルで汎関数微分した微分係数であり、その解析的な表式は、2 電子積分項と外部ポテンシャル $v(\mathbf{r}')$ の結合を考慮すると (a, b は空軌道、 i, j は占有軌道)

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \stackrel{\text{def}}{=} \left[\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \right]_N = -4 \sum_{ai} \sum_{bj} (A^{-1})_{ai,bj} \phi_b(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_a(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

と表せる[5]ので、電子密度の 1 次微分量及び M_1 は以下のように評価が可能である。

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}; \Delta R)}{\partial (\Delta R)} = -4 \sum_{ai} \sum_{bj} (A^{-1})_{ai,bj} \left\langle \phi_b \left| \frac{\partial v}{\partial (\Delta R)} \right| \phi_j \right\rangle \phi_a(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$$M_1 = \cos \theta_{\text{eff}} + 4 \sum_{ai} \sum_{bj} (A^{-1})_{ai,bj} \left\langle \phi_b \left| \frac{\partial v}{\partial (\Delta R)} \right| \phi_j \right\rangle \langle \phi_a | r_{\text{eff}} | \phi_i \rangle \quad (5)$$

ただし、 A は Coupled Perturbed Kohn Sham 方程式中の、2 電子積分を含む行列である。

計算は GAMESS を用い、B3LYP/6-311++G(3d,3p) で行った。ただし、式(5)は、GAMESS の CPKS 方程式を解くルーチンにおいて、非同次項を変更した表式

$$U_{ai} = \sum_{bj} (A^{-1})_{ai,bj} \left\langle \phi_b \left| \frac{\partial v}{\partial (\Delta R)} \right| \phi_j \right\rangle \quad (6)$$

も解くようにプログラムを改造することで計算を行った。また、 M_2 は、解析的に評価して求めた M_1 を数値微分することで得た。

【結果・考察】

5 つの分子 (NO_2OH , AcOH , CH_3OH , $n\text{-PrOH}$, tert-BuOH) について、 M_1, M_2 の値を、DMF を 6 次の多項式にフィットして求めたもの (DMF-Fit)、エネルギーの数値的電場微分により DMF を求め、さらに核座標で数値微分することで求めたもの (ElecResp)、及び線形応答関数を用いて求めたもの (LineResp) の比較を Fig.2 に示す。3 つの計算結果は非常によく一致し、DFT 法による線形応答関数が正しく計算できていることが示された。また、式(2)の電子密度を数値微分で計算する方法と比較すると、式(4),(5) は各軌道の寄与項の和として捉えることができる。これにより、各々の結合に軌道を局在化させることで、摂動による電子密度応答の寄与を、化学結合のレベルで解析することが可能になった。

【参考文献】

- [1] M.S.Burbery, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **1979**, 71, 4768. [2] K.Takahashi, *et al.*, *J.Phys.Chem.A*, **2005**, 109, 4242. [3] H.Takahashi, *et al.*, *J.Phys.Chem.A*, **2013**, 117, 5491. [4] P.Geerlings, *et al.*, *Chem.Soc.Rev.*, **2014**, 43, 4989. [5] W. Yang, *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **2012**, 136, 144110.

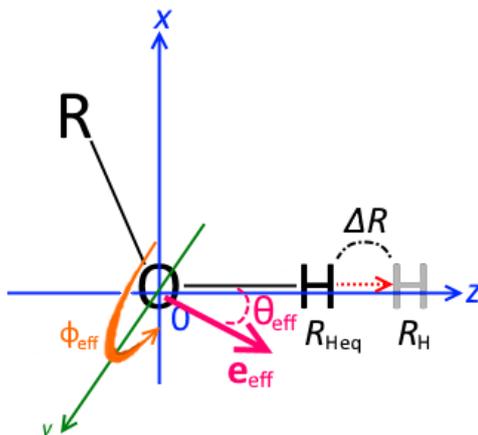


Fig.1. Coordinate Setting ($(\theta_{\text{eff}}, \phi_{\text{eff}})$: effective direction)

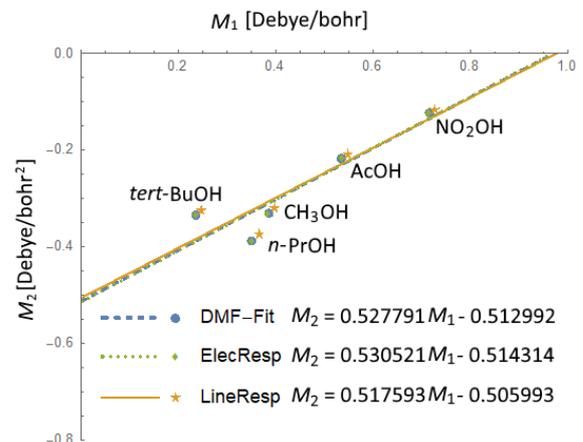


Fig. 2. Result of Calculations