

XH 伸縮振動スペクトルの吸収強度に関する理論的考察

(慶大理工) ○高橋 開人、菅原 道彦、藪下 聡

<序>

重原子と水素原子からなる XH 結合を含む多原子分子の XH 伸縮振動スペクトルに関しては、その結合が独立に振動するというローカルモード描像による解析が適している。さらに、Burberry らは様々な有機化合物の CH 伸縮振動の高次倍音スペクトルを観測し、その吸収強度が分子の形に関係なくほぼ等しくなることを報告している。¹我々は硝酸や酢酸などの酸及びメタノールなどのアルコールの OH 伸縮振動、そしてエタン、エチレン、アセチレン及びベンゼンの CH 伸縮振動スペクトルを理論的に計算してきた。今回は遷移モーメントの方向及び吸収強度と分子の形や結合の種類の違いに関して詳しく分析した。

<理論・計算方法>

B3LYP 汎関数と 6-311++G(3df,3pd)を用いて構造最適化を行った後、XH 結合に関するポテンシャル関数と双極子モーメント関数を計算した。グリッド法による数値計算にて、XH 伸縮振動スペクトルのピーク位置と吸収強度を求めた。

一次元の振動のシュレディンガー方程式を満たす波動関数と位置座標を変数とする双極子モーメント関数は次の Sum Rule を満たす。(ここで、 $C = 8\pi^3 N_A / 3000 h^2 c$)

$$C \frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{d\vec{\mu}}{dR} \right)^2 \right| \Psi_0 \right\rangle = C \sum_{V=1}^{\infty} h \nu_{0V} \left\langle \Psi_0 \left| \vec{\mu} \right| \Psi_V \right\rangle^2 = \sum_{V=1}^{\infty} A_{0 \rightarrow V} \quad (1)$$

上式より、ゼロ点準位から励起状態 V への吸収強度 $A_{0 \rightarrow V}$ の和は、ゼロ点準位における双極子モーメントの導関数の自乗の期待値より得られ、ゼロ点振動領域における双極子モーメント関数の 1 次微分が大きく寄与することがわかる。ここで、双極子モーメント関数 $\vec{\mu}$ はベクトル量であり、上の式において直交座標の成分にわけて計算され、それらの自乗和として吸収強度が求まる。この座標の取り方は任意であり、どのような取り方をしても自乗和として計算される値は変化しない。XH 結合の振動運動によって生じる電荷分布の変化は XH 結合軸成分が大きいという考えのもとに、双極子モーメント関数の座標として XH に平行な方向とそれに垂直な方向が一般に用いられてきた。

<OH 伸縮振動に関する結果>

硝酸、トリフルオロ酢酸、酢酸、メタノール、*tert*-ブチルアルコールについて(1)式の左辺から基音の強度 $A_{0 \rightarrow 1}$ を引いた値、つまり全ての倍音の吸収強度の和に対応する値に関して OH 結合について平行方向と垂直方向に分けた座標によって計算された各成分及びその和は次のようになった。

$\sum_{V=2}^{\infty} A_{0 \rightarrow V}$	OH	OH ⊥	和
硝酸	2.10	1.25	3.35
トリフル酢酸	2.76	0.95	3.71
酢酸	2.35	0.82	3.17
メタノール	2.76	0.61	3.37
ブチルアルコール	1.78	0.62	2.40

このように各成分の和は酸とアルコールでほとんど等しい値になるが、酸においては強度の寄与がふたつの成分からなるために、分析が困難となる。そこで、OH 結合の伸縮振動による電荷分布の変化

$\int [\mu_r(R_{OH}) - \mu_r(R_{OH,eq})]^2 dR_{OH}$ が最大になる、 $\mu_r(R_{OH}) = -\sin \theta \times \mu_{OH\perp}(R_{OH}) + \cos \theta \times \mu_{OH\parallel}(R_{OH})$ の角度 θ を求めた。この r とそれに対して垂直の r^* の方向を軸として計算した全倍音吸収強度は次の表のようになる。

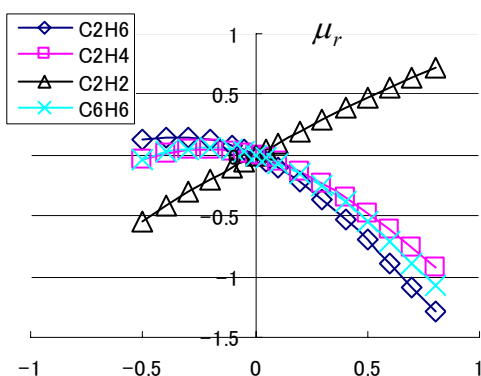
$\sum_{V=2}^{\infty} A_{0 \rightarrow V}$	r	r^*	和
硝酸	3.08	0.27	3.35
トリフル酢酸	3.53	0.18	3.71
酢酸	2.94	0.22	3.16
メタノール	3.34	0.03	3.37
ブチルアルコール	2.40	0.00	2.40

ここで、 r の方向は分子によって異なるが OH 軸方向に対して OC もしくは ON 結合と反対の方向に 15° から 30° 傾いた方向にあった。このことから、多原子分子において OH 結合の伸縮振動に対する遷移モーメントは OH 結合の軸からずれた方向にあることが分かり、双極子モーメント関数については OH 結合における局所的な電荷分布の変化だけではなく分子全体からくる電荷分布の変化を考慮しなくてはならないことが分かった。現在はこれらの分子における r 方向の双極子モーメント関数の振る舞いを分析している。

<CH 伸縮振動に関する結果>

有機化合物は、炭素上の混成軌道の種類によってその構造が大きく異なる。そこで、炭素数は同じであるがその混成が異なるエタン、エチレン、アセチレンの CH 伸縮振動スペクトルを計算し、その違いを分析した。下の表にはピーク位置の情報として Birge-Sponer プロットにて求めた調和項と非調和項が記載されている。なお、表に書かれた吸収強度は一つの CH 結合の吸収強度に規格化しており、実験のスペクトルと比較するには CH 結合の個数をかける必要がある。

	エタン	エチレン	アセチレン	ベンゼン
調和項	3066.9	3169.2	3406.0	3175.6
非調和項	53.7	53	50.5	54.7
$A_{0 \rightarrow 1}$	37.5	11.7	44.3	14.3
$A_{0 \rightarrow 2}$	0.114	0.173	0.869	0.399
$A_{0 \rightarrow 3}$	4.28E-02	4.51E-02	2.91E-02	4.74E-02
$A_{0 \rightarrow 4}$	4.13E-03	3.60E-03	1.56E-03	3.37E-03
$A_{0 \rightarrow 5}$	3.46E-04	3.18E-04	1.53E-04	2.74E-04
$A_{0 \rightarrow 6}$	3.83E-05	4.27E-05	3.81E-05	3.76E-05



sp^3 から sp へと混成軌道の p 性の寄与が減るとピーク位置は高エネルギー側にシフトしていく。またこの混成の変化に応じて、 $V=3$ 以降の高次倍音の吸収強度は低下している。左の図には吸収強度の主成分となる各分子の双極子モーメント関数 μ_r を示している。ベンゼンの値がエチレンの値と非常に近い値を示していることや、アセチレンの μ_r が他の分子とは異なる振る舞いをする原因について考察を行っている。

¹⁾ : M. S. Burberry and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4768.

この研究は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「慶應義塾大学・機能創造ライフコンジュゲートケミストリー(LCC)」の支援を受けている。謝意を表する。