

振動のカップリングモデルによる 尿素およびそのメチル置換体の赤外強度と線型

(富山大理) ○三橋 英二・金坂 績

【緒言】 振動バンドは単一モードではローレンツ型で表せることが多いが、複数のモード間ではカップリングが起こり、ディップができるなど、線型が複雑となる場合がある。このカップリングは非調和項や振動分極と電磁波との相互作用、すなわち polariton などによるもので、同じ対称種内で起こる。本研究では尿素とそのメチル置換化合物で、アミド I, アミド II などがあるようにカップルするか検討した。

【実験】 尿素, 1,3-ジメチル尿素は市販のものをそれぞれメタノール, クロロホルム・ジエチルエーテルの混合溶媒で再結晶することにより精製した。赤外スペクトルは JASCO IR-810 型分光器を用い KBr-disc 法によって測定した。なお試料の調整は窒素ボックス内で行った。解析には FORTRAN 77 を用いた。

【結果・考察】 尿素は正方晶, $P\bar{4}2_1m - D_{2d}^3$, $Z=2$ で赤外には B_2, E モードが活性である。Fig.1 に $2000-1000\text{ cm}^{-1}$ 域の赤外スペクトルを示す。 1700 cm^{-1} 域に非対称なブロードバンドが見られ、これをカップリングによるものと考えた。この領域では $2B_2+3E$ であるので5本のバンドを用い、次式により解析した^{1,2)}。

$$I(\omega) = \omega (\text{Im } \tilde{T} G T) \quad (1)$$

$$G^{-1}(\omega) = \begin{vmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_1 & 0 & V_{13}^2 & 0 & 0 \\ & \omega_2^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_2 & 0 & 0 & 0 \\ & & \omega_3^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_3 & 0 & 0 \\ \text{Sym.} & & & \omega_4^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_4 & 0 \\ & & & & \omega_5^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_5 \end{vmatrix} \quad (2)$$

ここで ω_i はバンドセンター, γ_i はダンピング定数, $\tilde{T}$ は強度パラメータ行列, $|t_1 t_2 t_3 t_4 t_5|$, V_{13}^2 はインタラクションであり、ここでは

$$V_{ij}^2 = V^2 \omega_i \omega_j \quad (3)$$

とした。インタラクションを入れない場合 (Calc.2) に比べ、入れた場合 (Calc.1) では 1750 cm^{-1} 域の一致が改善され、バンド間の相互作用があることがわかった。Table 1 にバンド 1,3 のバンド定数を示す。このとき V_{13} は $(-0.011, -0.038i)$ であった。 ω_1, ω_3 はアミド I, アミド II で B_2 species の $C=O$ str., NH_2 bend. に帰属できる。 V_{13} の実部はかなり小さく、実測ピーク位置は ω_i とほぼ同じ $1682, 1600\text{ cm}^{-1}$ である。したがって線型の変化は虚部によるカップリング (エネルギー遷移) によるといえる。

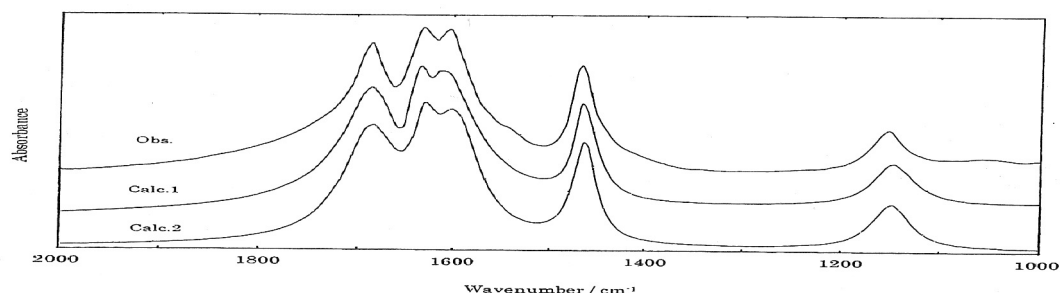


Fig. 1 尿素の赤外スペクトル Calc.1 では $V_{13}^2 \neq 0$ Calc.2 では $V_{13}^2 = 0$

Table 1. 尿素でのバンドパラメーター

Band	Obs./cm ⁻¹	ω_i /cm ⁻¹	γ_i /cm ⁻¹	t_i /a.u.
1	1682	1683	78	27.2
3	1600	1599	43	20.2

V_{13}' (-0.011, -0.038i)

1,3-ジメチル尿素は単斜晶, $C_c - C_s^4$, $Z=2$ で A', A'' とともに赤外活性である。Fig. 2 に赤外スペクトルを示す。解析には Eqs (1),(2)と同様の式を用いたが, バンドは8本用いた。1600 cm⁻¹ 域の2本のバンドはローレンツ型では説明できず, $V_{12}' = (-0.024, 0.003i)$ と $t_2 = 0.0$ の値より, 1599 cm⁻¹ のバンドはディップであることがわかった。Table 2 にバンド1,2のバンド定数を示す。すなわちアミドIのみが強く, アミドIIなど他のバンドは弱いことがわかった。

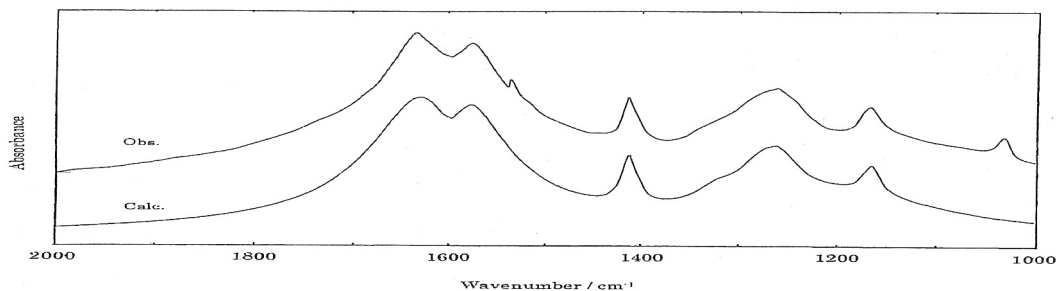


Fig. 2 1,3-ジメチル尿素の赤外スペクトル

Table 2. 1,3-ジメチル尿素でのバンドパラメーター

Band	Obs./cm ⁻¹	ω_i /cm ⁻¹	γ_i /cm ⁻¹	t_i /a.u.
1	1637	1616	150	47.9
2	1580	1599	34	0.0

V_{12}' (-0.024, 0.003i)

【文献】

- 1) A.Chaves , R.S.Katiyar and S.P.S.Porto , Phys. Rev. B10 ,3522 (1974).
- 2) I.Kanesaka , Asian J.Spectrosc. 5, 57 (2001).