

XH 伸縮振動の高次倍音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我々は酸やアルコールの OH 伸縮振動²、単純有機化合物の CH 伸縮振動、さらにチオ酸やチオールの SH 伸縮振動のスペクトルをローカルモード描像のもとで計算し、実験値と良い一致を得てきた(次頁、表 1)。これらの計算では、B3LYP 汎関数と 6-311++G(3df,3pd)基底関数を用いて 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、グリッド法による数値計算にて振動問題を量子論的に解いている。理論計算においても高次倍音の吸収強度($A_{0 \rightarrow n}$)の分子依存性は小さく、今回の研究ではこの現象に関して OH 伸縮振動の遷移モーメントについて詳しく分析する。様々な酸及びアルコールを対比したところ、そのポテンシャル関数に大きな違いは見られず、今回の解析では全ての分子において同じモースポテンシャル $V(R) = D(1 - e^{-\alpha R})^2$ ($D : 0.215 \text{ hartree}$, $\alpha : 1.09 \text{ bohr}^{-1}$) とその固有関数を用いて計算した遷移モーメントを使って様々な解析を行なった。要旨では、代表して硝酸(NA)とメタノール(ME)の OH 伸縮振動の結果のみを示す。

<理論・計算方法>

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、 $C = 8\pi^3 N_A / 3000 h^2 c$)

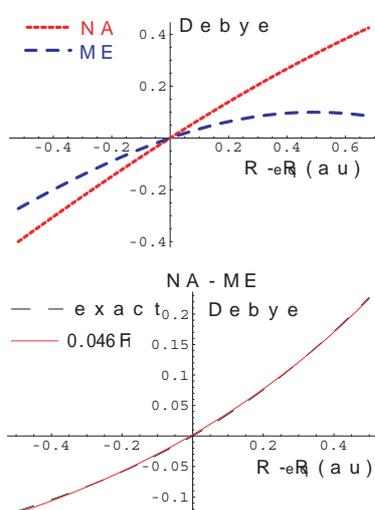
$$C \frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_0 | (d\bar{\mu}/dR)^2 | \Psi_0 \rangle = C \sum_{n=1}^{\infty} h \nu_{0n} \langle \Psi_0 | \bar{\mu} | \Psi_n \rangle^2 = \sum_{n=1}^{\infty} A_{0 \rightarrow n} \quad (1)$$

上の式におけるベクトル量 $\bar{\mu}(R)$ に関する値は、XH 結合に対して平行成分 $\mu_{\parallel}(R)$ と垂直成分 $\mu_{\perp}(R)$ の二つの寄与の和の形で表されるが、この二成分の依存の仕方は分子によって異なる。そこで、倍音の吸収強度の和に対する寄与が最大となる方向の有効双極子モーメント関数 $\mu^*(R)$ を

$-\sin \theta \times \mu_{\perp}(R) + \cos \theta \times \mu_{\parallel}(R)$ と定義し、それぞれの分子に対して次式の値が最小になるように θ を決定した。

$$\left[C \frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_0 | (d\bar{\mu}/dR)^2 | \Psi_0 \rangle - C h \nu_{01} \langle \Psi_0 | \bar{\mu} | \Psi_1 \rangle^2 \right] - \left[C \frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_0 | (d\mu^*/dR)^2 | \Psi_0 \rangle - C h \nu_{01} \langle \Psi_0 | \mu^* | \Psi_1 \rangle^2 \right] \rightarrow \min \quad (2)$$

<量子論的描像>



左の図にあるように得られた双極子モーメント関数 $\mu^*(R)$ は分子によってかなり異なるが、表 1 にあるように計算された硝酸(NA)とメタノール(ME)の倍音($n \geq 2$)の遷移モーメント

$\langle \Psi_0 | \mu^* | \Psi_n \rangle = \int_0^{\infty} \Psi_0(R) \mu^*(R) \Psi_n(R) dR$ (Quantum) はほぼ等しい値を取る。つまり、左図に示された程度の双極子モーメント関数の違いでは、倍音の遷移モーメントは変化しないのである。

これを理解するために遷移モーメントを次のように展開する。

$$\mu^*(R) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Psi_n | \mu^* | \Psi_0 \rangle \frac{\psi_n(R)}{\psi_0(R)} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \langle \Psi_n | \mu^* | \Psi_0 \rangle F_n(R), \quad \psi_0(R) \neq 0, \quad \text{遷移}$$

モーメントは双極子モーメント関数を波動関数の商関数で展開したときの展開係数である。さらに、左図に示されているように、硝酸とメタノールの双極子モーメント関数の差は商関数 $F_1(R)$ のみで記述する

事ができ、 $F_2(R)$ 以上の成分の寄与はなかった(これらの展開係数がゼロ)。これは、 $\mu^*(R)$ の振る舞いの違いは基音遷移モーメントの違いを表現し、倍音の遷移モーメントはこの二つの分子でほぼ等しくなることと対応している。酢酸やtert-ブチルアルコールの双極子モーメント関数においても同じ傾向が見られた。

<半古典論的描像 パート1>

振動問題の古典力学に従って、位置座標 R と運動量 P から角変数 $Q = vt$ と作用変数 J に正準変換を行い、半古典描像に従って考えると、遷移モーメントは次式³

$$\langle \Psi_n | \mu^* | \Psi_0 \rangle = \int_0^1 \mu^* \left(R \left(\frac{J_0 + J_n}{2}, Q \right) \right) \cos(2\pi n Q) dQ \quad (3)$$

で表現することができる。つまり、二つの状態の作用変数の平均値で古典的振動運動を行う粒子の双極子モーメント関数のフーリエ変換から遷移モーメントが求められる。表1に示されているように、半古典論(Semiclassical)によって計算される値は量子論を用いて計算されたもの(Quantum)と良い一致を見せている。そこで、(3)式の角変数空間における被積分関数を考察する。下の図にあるように、古典トラジェクトリーのもとで運動する双極子モーメント関数 $\mu^*(R(Q))$ (色線)は基音においてはコサイン関数 $\cos(2\pi Q)$ (黒線)とほとんど同じ振る舞いを示すが、倍音においては激しく振動するコサイン $\cos(2\pi n Q)$ に対してゆっくりと変化する関数 $\mu^*(R(Q))$ であり、倍音の遷移モーメントが基音のものに比べて小さい値を取る事になる。さらに、硝酸とメタノールの倍音におけるフーリエ成分が等しいことは、下の $\mu^*(R(Q))$ 関数からそれぞれの基音($\cos(2\pi Q)$)の寄与を除いたものが等しくなることに対応している。現在、その成分を分析している。

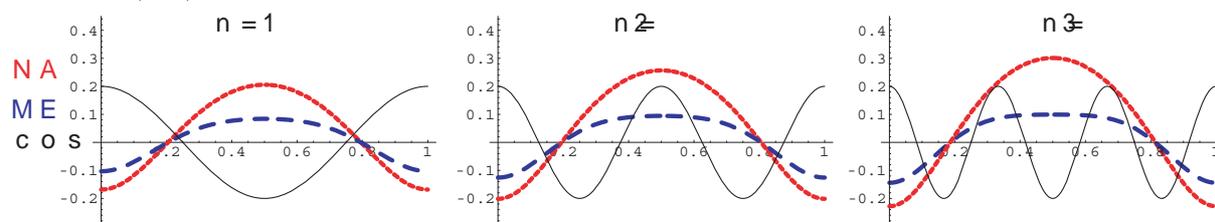


表1 硝酸とメタノールの遷移モーメント

硝酸	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Quantum	9.26E-02	1.24E-02	2.12E-03	4.56E-04
Semiclassical	9.27E-02	1.31E-02	2.45E-03	5.83E-04
Experimental ⁴	8.00E-02	1.07E-02	2.62E-03	7.13E-04
メタノール	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Quantum	4.58E-02	1.30E-02	2.33E-03	4.42E-04
Semiclassical	4.59E-02	1.38E-02	2.70E-03	5.64E-04
Experimental ⁴	4.63E-02	9.51E-03	2.34E-03	5.44E-04

<半古典論的描像 パート2>

WKB 近似を用いると、滑らかな双極子モーメント関数に対する遷移モーメントは $\langle \Psi_0 | \mu^* | \Psi_n \rangle \approx C(V, \mu^*) \exp(-\sqrt{V_{0n}})$ と書くことができる。⁵ この近似のもとで、遷移モーメントの値の大きな振る舞いは、指数に入っている励起エネルギーの値 V_{0n} によって決定され、 $\mu^*(R)$ の違いは指数の前の定数の微小な変化しか生じない。現在、この方法を用いた解析も行なっている。

<結論>

このように、倍音の吸収強度に対して、双極子モーメント関数の分子依存性からくる違いは小さな寄与しかしないということを、様々な描像のもとで考える事ができた。

<参考文献>

¹: M. S. Burberry, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4768. ²: K. Takahashi, M. Sugawara, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11092. ³: M. L. Koszykowski, D. W. Noid, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2113. ⁴: K.R. Lange, N. P. Wells, K. S. Plegge, J. A. Phillips *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3481. ⁵: E. S. Medvedev, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120, 173.

<謝辞>

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。