

学位論文 博士 (理学)

**XH 伸縮振動の基音及び倍音吸收強度の
置換基依存性に関する理論的研究**

2015 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

高橋 博一

主　論　文　要　旨

報告番号	① 乙 第 号	氏 名	高橋 博一
主論文題目： XH伸縮振動の基音及び倍音吸収強度の置換基依存性に関する理論的研究			

(内容の要旨)

XH(X=C,O)伸縮振動の赤外吸収強度は、振動量子数の変化が $0 \rightarrow 1$ の基音では置換基の電子求引性の違いに強く依存するのに対し、 $0 \rightarrow \nu (\nu \geq 2)$ の倍音では置換基依存性が弱くなることが知られ、"Universal Intensity Concept(UIC)"と呼ばれている。UICの成立は実験及び理論計算で確認されているが、物理的解釈は曖昧なままであった。吸収強度は、振動数および遷移モーメントの二乗の積に比例するが、同じ種類の結合の場合、それらのポテンシャル関数はほぼ共通であるため、遷移モーメントの被積分関数である双極子モーメント関数(DMF)の違いが吸収強度の置換基依存性を支配する。倍音吸収に関する従来の研究の多くは、ポテンシャル関数の性質に注目し、XH結合で一般的にみられる性質を研究したものであり、DMFの性質について議論したものは少ない。そこで、本研究ではUICの解析を通して、DMFの置換基依存性に注目することで、分子振動に関する新しい知見を得ることを目的とした。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では基音、倍音を含む赤外吸収強度の一般的な理論と本研究の計算方法について述べた。

第3章では酸、アルコールのOH結合と、混成の異なる炭素を含むCH結合の伸縮振動について、量子化学計算で得られたポテンシャル関数とDMFを、それぞれMorse関数及び6次の多項式にフィットして吸収強度を計算し解析を行った。倍音吸収強度の解析でよく用いられるDMFの多項式展開表式と簡単な点電荷モデルを用いて、XH結合の振動に伴って分子内電荷分布が変化する様子、特にその置換基依存性を解析した。さらにMorse関数の解析的固有関数の表式と、それらの商関数を基底関数としてDMFを展開する波動関数展開法を用いてUICの成立条件を数式で表現した。この表現を用いると吸収強度の分子依存性を一般的に理解することが容易になることを、別の3種類の例に適用して示した。

第4章ではMarcus, Medvedev, Miller-Goodらによって発展・改良された3種類の半古典的近似(それぞれCorrespondence-Principle(CP)近似、Landau-Lifshitz(LL)法、Uniform WKB近似と呼ばれる)を用いて酸、アルコールのOH伸縮振動の遷移モーメントを計算し、量子論に対するそれらの計算精度を比較検討した。また、CP近似ではXH結合の古典的振動運動によって生じる時刻 t に依存するDMFのFourier係数が遷移モーメントになるため量子論との比較が困難であったが、古典論におけるFourier展開は商関数展開の1種類であるという新しい視点を示し、この観点から量子論とCP近似の遷移モーメントの違いを議論した。

第5章は結論であり、本研究の成果の総括と今後の展望について述べた。

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School	Student Identification Number	SURNAME, First name
Science and Technology	80945205	TAKAHASHI, Hirokazu
Title		Theoretical study on the substituent dependence of the fundamental and overtone intensities of XH bond stretching vibrations
Abstract		<p>Fundamental absorption intensities of XH (X=O,C) stretching vibrations critically depend on the electronegativity of the substituent group. However, the overtone intensities show only small substituent effects and this behaviour has been called “universal intensity concept(UIC)”. Although the UIC has been recognized by experimental and theoretical means, the physical interpretation is still unclear. The absorption intensity is proportional to the vibrational wavenumber and the squared transition moment. For the same type of chemical bonds, their potential functions are almost the same, and the major factor distinguishing the substituent dependence of the intensities should be the dipole moment functions (DMFs). To understand the UIC and to obtain the new insight on the molecular vibrations, the substituent dependence of the DMFs was studied.</p> <p>In chapter 1, as a general introduction, the background and the purpose of the research were explained.</p> <p>In chapter 2, theory of the infrared absorption intensities including fundamental and overtones and the calculation method used in this study were explained.</p> <p>In chapter 3, for the OH stretching of alcohols and acids and the CH stretching of hydrocarbons with different types of hybridization, the potential functions and DMFs obtained by ab initio calculation were fitted to the Morse functions and 6-th order polynomials, respectively. With a simple point charge model, the substituent dependence of the electron density migration during molecular vibration was analyzed. In addition, with the analytical expression of the wavefunction for the Morse potential and the so-called wavefunction expansion method, the condition under which the UIC is satisfied was derived.</p> <p>In chapter 4, the transition moments of alcohol and acids were calculated by three kinds of semiclassical methods, Correspondence-Principle (CP) approximation, Landau-Lifshitz (LL) approximation, and Uniform WKB approximation, developed and improved, respectively, by Marcus, Medvedev, and Miller-Good, and their accuracy was compared to that of the quantum theory. To discuss the CP approximation, the author has developed a new concept that Fourier expansion of the time-dependent DMF is one of the wave function expansion methods. From this point of view, the difference between the quantum theory and the CP approximation was analyzed.</p> <p>In chapter 5, as the conclusion, general overview and future aspects on this study are described.</p>

