### 学位論文 博士 (理学)

# 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

### 2015年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

髙橋 博一

目 次	
-----	--

1.	. 序謠	Ĵ1
	1.1.	赤外吸収スペクトル1
	1.2.	倍音吸収2
	1.3.	Universal intensity concept
	1.4.	半古典論による1次元振動運動の表現4
	1.5.	本論文の構成
2	理論	
	2.1.	赤外吸収強度7
	2.2.	PES 及び DMF のモデル
	2.3.	零次描像による振動のハミルトニアンの表現11
	2.3.1.	Normal Mode 描像13
	2.3.2.	Local Mode 描像14
	2.4.	双極子モーメントの有効方向14
	2.5.	Morse 波動関数17
	2.6.	波動関数展開法(Wave Function Expansion Method)
	2.7.	WKB 法
3.	. Mo	rse 波動関数を用いた OH,CH 伸縮振動の倍音吸収強度の置換基依存性の解析
	27	
	3.1.	<i>ab initio</i> 計算
	3.2.	Morse 波動関数を用いた解析
	3.3.	DMF の多項式展開
		i

	3.4.	遷移モーメントの多項式展開	37
	3.5.	M ベクトルと I ベクトルの内積	41
	3.6.	波動関数展開法を用いた <i>M</i> <sub>1</sub> , <i>M</i> <sub>2</sub> , <i>M</i> <sub>3</sub> の表現	45
4	. 半さ	5典論を用いた OH 伸縮振動の倍音吸収強度の解析	51
	4.1.	Correspondence-Principle (CP) 近似	51
	4.1.1.	理論	51
	4.1.2.	計算結果	54
	4.1.3.	商関数の比較	61
	4.1.4.	$\mathbf{I}_v$ 直線の傾き	65
	4.2.	Landau-Lifshitz (LL)近似	68
	4.2.1.	理論	68
	4.2.2.	計算結果	73
	4.2.3.	考察	74
	4.3.	Uniform WKB 法	79
	4.3.1.	理論	79
	4.3.2.	結果・考察	81
5	. 結論	<u>ъ</u>	83
弓	用文南	伏	87

义	—	覧
---	---	---

図 2-1	<b>Mecke</b> による <b>DMF</b> のモデル10
図 2-2	有効方向の定義17
図 2-3	波動関数展開法により求めた ROH の DMF の v=1~4 の商関数成分23
図 3-1	酸,アルコールの OH の赤外吸収強度
図 3-2	炭化水素の CH の赤外吸収強度
図 3-3	ROH, RCH の DMF の有効方向成分
⊠ 3-4	OH 結合の振動に伴う O 原子及び H 原子の AIM 電荷の変化
図 3-5	ROH の遷移モーメントへの DMF の 1 次~4 次までの寄与 39
図 3-6	RCH の遷移モーメントへの DMF の 1 次~4 次までの寄与 40
図 3-7	ROH 及び RCH の $M_1$ - $M_2$ 直線と $M_1$ - $M_2$ - $M_3$ 直線43
図 4-1	時間依存の DMF $\mu^*(\Delta R(v,t)) \ge 0.2$ debye× cos $v\omega t$
図 4-2	時間依存の DMF $\mu^{*}(R(v,t))$ の倍音成分 ( $\mu^{*}(R(v,t))$ から基音成分
$\mu_1$	$(v)  imes \cos(\omega(v)t)$ を引いた関数)
⊠ 4-3	時間依存の DMF $\mu^*(R(v,t))$ の倍音成分 ( $\mu^*(R(v,t))$ から量子論の $F_{10}(\Delta R)$
を	<b>v</b> , <i>t</i> の関数 <i>F</i> <sub>10</sub> ( <i>t</i> , <i>v</i> ) に変換して引いた関数)60
図 4-4	量子論, CP 法による <i>v</i> =1~4 の商関数65
図 4-5	LL 近似による遷移モーメントを多項式展開したときの1次~4次成分の寄
与.	
図 4-6	Airy 関数 Ai(z)80

## 表一覧

表 3-1	ROH 及び RCH の調和定数,非調和定数,Morse パラメータの計算値28
表 3-2	ROH の基音及び倍音吸収強度[km/mol]29
表 3-3	RCH の基音及び倍音吸収強度[km/mol]29
表 3-4	DMF の 0 次から 3 次までの展開係数 $M_0$ [debye], $M_1$ [debye/bohr], $M_2$
[de	bye/bohr <sup>2</sup> ],M <sub>3</sub> [debye/bohr <sup>3</sup> ]の計算値34
表 3-5	平衡位置における H 原子の電荷 $q(R_e)$ [e], 電荷の微分量 $q'(R_e)$ [e/bohr],
<i>q</i> "(	$R_{ m e}$ ) [e/bohr <sup>2</sup> ],及び $\cos  heta$ の計算値
表 3-6	メタノールの行列要素 $\langle v   \Delta R^n   0  angle$ の値
表 3-7	$M_n$ 直線と $\mathbf{I}_v$ 直線のなす角度と遷移モーメントのずれ(ROH)49
表 3-8	$M_n$ 直線と $\mathbf{I}_v$ 直線のなす角度と遷移モーメントのずれ(RCH)50
表 4-1	半古典論での ROH の遷移エネルギーの量子論との比の平均値56
表 4-2	半古典論での ROH の遷移モーメントの量子論との比の平均値56
表 4-3	LL 近似による ROH の遷移モーメントの計算結果

## 1. 序論

#### 1.1. 赤外吸収スペクトル

赤外分光法は、物質に対して赤外光を照射し、その物質を透過もしくは反射した赤外 光の振動数と吸収強度から物質の構造に関する情報を得る手法である。赤外吸収は分子 の振動によって双極子モーメントが変化するような振動モードについてのみ観測され る。このような振動を赤外活性という。逆に双極子モーメントが変化しないような振動 は赤外不活性という。このような性質は分子振動の対称性によって決まり、対称性と赤 外活性あるいは赤外不活性との間の関係は選択律と呼ばれる。なお、赤外不活性の振動 モードであっても分極率が変化する振動モードであれば、ラマン散乱によりその振動モ ードを観測することができる。赤外分光法によって得られる赤外吸収スペクトルは、物 質固有のものであるため、単純な化合物の同定から食品の品質管理まで広く用いられて いる[1,2]。また、水素結合を持つ生体分子の構造や固体表面の分子の吸着状態を調べる 場合、水素原子の情報が重要となるが、水素原子は 1s 軌道にしか電子を持たず、X 線 構造解析において位置決定が困難であるため、赤外分光法は非常に有用な方法となる [3]。

近赤外光の歴史は古く、イギリスの William Herschel によって 1800 年に発見され た。Herschel は、太陽光のスペクトル毎の温度上昇効果に注目しており、スペクトル が紫から赤に変化するに従い温度上昇効果が大きくなることを発見した。これと同時に 赤より外側の目に見えない部分で温度上昇効果がより大きなスペクトル領域があるこ とを発見し、これを可視光線とは異なる輻射線と考え、熱線と呼んだ。その後の研究で、 熱線は単に可視光線より波長が長い光の一部であるという議論が起こり、1835 年に Ampere によって赤外「infra-red」という考えが生み出された。その後、Maxwell に よって可視光線も赤外線も電磁波として同じ性質を持っていることが理論的に明らか にされた。この可視光線と赤外線とが電磁波として同じ性質を持っているという事実は、 Hertz によって実験的に証明されたことでより一般的な考え方となった[2]。

#### 1.2. 倍音吸収

一般に振動分光で多くの議論がなされるのは中赤外領域(数100~約4000 cm<sup>-1</sup>の波 数領域)の基音に対するものである。歴史的には平衡構造付近のポテンシャル関数 (Potential Energy Surface: PES)を調和近似する基準振動(Normal Mode)の描像の下, 双極子モーメントの核間距離依存性を表現する関数である双極子モーメント関数 (Dipole Moment Function: DMF)を線形近似して議論が行われてきた。このモデルでは, 振動基底状態から振動量子数*v*=2以上への遷移である倍音吸収は選択律のため,厳密 に起こらない。しかし,重い原子と水素からなる OH や CH 結合に代表される XH 結 合においては, PES の非調和性と DMF の非線形性が大きいため,倍音吸収が近赤外 及び可視領域に弱いながら観測される。このような XH 結合の伸縮振動スペクトルの記 述には、調和近似をもとに分子全体の振動を扱う基準振動の描像よりも、その結合が独 立に非調和な振動をするローカルモード描像[4,5,6]のほうが適している。

倍音吸収への遷移強度は基音吸収と比べると小さい。しかし、大気における可視領域の太陽光吸収の原因として、分子の電子遷移だけでなく、OH 結合の高次倍音吸収も考慮する必要があることが実験的に示唆されている[7]。

倍音吸収強度は、振動量子数vとともに指数関数的に小さくなるという性質があり、 これは normal intensity distribution law (NIDL)と呼ばれている。この傾向は Medvedev が モースポテンシャル及び線形の DMF を用いた LL 近似により理論的に説明した[8]。ま た,この性質は、一般に馴染み深い、海や湖の水が青く見える現象と深く関係している。 水分子の電子状態の励起は可視領域よりもエネルギーの高い紫外領域で起こる。一方、 OH 伸縮の倍音吸収は赤外領域から可視領域にまで及ぶ。可視領域のうち波長の長い赤 色に比べ波長の短い青色は吸収強度がずっと小さくなるため,海や湖は青く見えると言われている[9,10]。

NIDL の説明にも当てはまるが, 倍音吸収強度は, PES の性質に重点を置いて議論 されることが多い。これは, Morse 関数[11]とその固有関数が量子論でも半古典論でも 解析的に得られるという理由が大きい。一方, 基音吸収強度のみに関する報告では, 振 動に伴う分子内の電荷分布の変化を記述するためのモデルを提案する論文が多い。これ は, 基音の場合は調和近似がよく成り立ち, DMF の微分のみで比較的容易に強度の違 いを議論できるためである。

#### 1.3. Universal intensity concept

前節で紹介した normal intensity distribution law (NIDL)以外にも倍音吸収強度に は重要な性質がある。Burberry らは 1979 年に実験により,単純な有機化合物の sp<sup>3</sup> 及び sp<sup>2</sup> 混成の炭素と水素原子から成る CH 伸縮振動の $\Delta v \geq 3$ の吸収強度は分子の形 に関係なく各 CH 結合においてほぼ等しい値になるという"Universal Intensity Concept (UIC)"を提案した[12,13]。UIC はこの他に"bond transferability",あるい は"small variance in overtone intensity (SVOC)"などと呼ばれる。UIC の成立の判 定条件は厳密には定義されていない。本論文では、3章でも述べるように「分子間の吸 収強度(あるいは遷移モーメントの二乗)の比が2倍以内」の時、成り立っているとし た。また、酸やアルコールの OH 結合についても同様の傾向が $\Delta v \geq 2$ の倍音について 成り立つことが Phillips らの実験[14]および K. Takahashi らの理論計算[15]によって 報告されている。

UIC が成立しない例には C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>や HCN がある。これらについては半古典論を用いた 解析例[16]があり,三重結合に隣接する CH 結合のポテンシャル関数はエタンやベンゼ ンの単結合や二重結合に隣接する CH 結合のポテンシャル関数とは大きく異なること が原因であることが分かっている。

UIC の成立理由は、K. Takahashi ら[17]により波動関数展開法[18,19]を用いて議論 されている。波動関数展開法は DMF を振動波動関数の商関数 (v > 0の振動波動関数 をv = 0の振動波動関数で除した関数) で展開し、その展開係数から遷移モーメントを 求める。K. Takahashi らは、酸、アルコールの倍音吸収強度の置換基依存性が小さい のは、 $v \ge 2$ の商関数が核間距離の変位とともに激しく振動する関数であるため、その 展開係数の置換基依存性は小さくなると説明した。しかし、この議論では、吸収強度の 置換基依存性を支配する DMF の性質に関する説明が十分になされていなかった。そこ で、本研究では、以下の3つの点に注目して UIC の成立理由を理論的に説明すること を目的とした。

①DMFのもつ強い置換基依存性が倍音においてどのように失われるのか。

②DMFの置換基依存性はXH 伸縮振動に伴う分子内の電荷分布の変化をどのように反映しているのか。

③UIC が成立する場合, DMF はどのような性質を満たしているのか。

さらに、UICの解析を通して得た知見を応用し、1次元の振動運動における量子論と 半古典論の違いについても詳細な解析を行った。

#### 1.4. 半古典論による1次元振動運動の表現

1 次元の振動運動の Schrödinger 方程式はポテンシャル関数を Morse ポテンシャル とした場合,解析的に解けることもあり,量子論以外に様々な半古典論を用いた議論も なされてきた。Marcus は Bohr の対応原理[20]から出発した Correspondence Principle (CP)法[21], Medvedev は Landau-Lifshitz (LL)法[22], Miller-Good らは Uniform WKB 近似を用いて基音及び倍音吸収強度の議論を行った[23,24]。Lehmann らはLL 法を用 いて HCN の CH 伸縮振動について *v* = 9 までの倍音吸収強度を計算し,高次の倍音吸 収強度は DMF の変化には鈍感であるが,ポテンシャル関数についてはそのわずかな変 化に対しても敏感であることを示し,特にポテンシャル関数の内側部分(平衡核間距離 よりも核間距離が短い側を指す)の傾きによって決まると説明した[25]。この結論は Medvedev[26]や Nikitin ら[27,28]の行った半古典による研究とも整合しており,また Medvedev はこの性質から UIC が説明できると述べた。確かに倍音吸収強度のオーダ ーを決めるのはポテンシャル関数であるが,上で定義したように「分子間の吸収強度(あ るいは遷移モーメントの二乗)の比が 2 倍以内」といった小さな違いに注目する場合, この議論だけでは不十分である。詳細については,本論文の 4 章で議論した。

本研究では上記の CP 近似,LL 近似,uniform WKB 近似の 3 つのの手法を用いて 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ぞれの 計算精度を比較検討した。さらに,CP 近似を用いた議論では,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。

5

#### 1.5. 本論文の構成

本論文は本章を含む第5章から構成される。

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章では赤外吸収強度の理論について述べた。

第3章では酸,アルコールのOH伸縮振動について,解析的なMorse波動関数を用いた解析を行い,UICが成立するためのDMFが満たすべき性質を解析的に表現することを試みた。

第4章では CP 近似,LL 近似,uniform WKB 近似の3つの半古典論を用いた計算を 行った。また,半古典論的な視点からの UIC の解釈について議論した。

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。

### 2. 理論

#### 2.1. 赤外吸収強度

赤外吸収強度  $A_{v0}$  [km/mol]は波数で表わした遷移エネルギー $\tilde{v}_{v0}$  [cm<sup>-1</sup>], 遷移双極子モ ーメント  $\mu_{v0}$  [debye]を用いて次式で表わされる。

$$A_{v0} = C_{\rm ABS} \tilde{\nu}_{v0} |\vec{\mu}_{v0}|^2$$
(2-1)

ここで、 $C_{ABS}$ は定数であり、電気定数 $\mathcal{E}_0$ 、Avogadro 定数 $N_A$ 、Planck 定数h、光速cを用いて表すと以下のようになる。

$$C_{\text{ABS}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{8N_A \pi^3}{3hc} = 2.5066 \left(\frac{\text{km}}{\text{mol}} \frac{\text{cm}}{\text{debye}^2}\right)$$
(2-2)

なお、debye は双極子モーメントの大きさを表すために広く用いられる単位で、SI と 1debye=3.3356×10<sup>-30</sup>C·mで結びつく。

遷移双極子モーメント $\vec{\mu}_{v0}$ は初期状態 $|\Psi_0\rangle$ と終状態 $|\Psi_v\rangle$ の波動関数を用いて

$$\vec{\mu}_{v0} = \left\langle \Psi_v \left| \vec{\mu} \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \Psi_v^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{r}$$
(2-3)

となる。ここで、 $\mu$ は双極子演算子であり、素電荷e、I番目の原子の原子番号 $Z_i$ および位置 $\vec{R}_i$ 、i番目の電子の位置 $\vec{r}_i$ を用いて次式で表わされる。

$$\vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = e \sum_{I}^{N} Z_{I} \vec{R}_{I} - e \sum_{i}^{n} \vec{r}_{i}$$
(2-4)

なお、電子基底状態内の振動遷移の場合、電子の波動関数を $\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 、振動状態の波動 関数を $\phi_0(\mathbf{R})$ と $\phi_0(\mathbf{R})$ とすると、初期状態と終状態の波動関数はそれぞれ、  $\Psi_0 = \phi_0(\mathbf{R})\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad \Psi_v = \phi_v(\mathbf{R})\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ のように書けるから、遷移双極子モーメント は、

$$\vec{\mu}_{v0} = \int \phi_v^*(\mathbf{R}) \left| \int \chi_0^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \vec{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right| \phi_0(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \int \phi_v^*(\mathbf{R}) \vec{\mu}(\mathbf{R}) \phi_0(\mathbf{R}) d\mathbf{R}$$
(2-5)  
となる。ここで、 $\vec{\mu}(\mathbf{R})$ は双極子モーメント関数(DMF)であり、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて

次式で与えられる。

$$\vec{\mu}(\mathbf{R}) = \sum_{I}^{N} Z_{I} \mathbf{R}_{I} - \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r}$$
(2-6)

遷移モーメント $\vec{\mu}_{v0}$ はベクトル量で,直交するx, y, z座標の3成分によって記述され,

$$\vec{\mu}_{v0} = \mu_{v0}^{x} \vec{e}_{x} + \mu_{v0}^{y} \vec{e}_{y} + \mu_{v0}^{z} \vec{e}_{z}$$
(2-7)

と書ける。 $\vec{e}_a$ はそれぞれの方向a(=x,y,z)への単位ベクトル、 $\mu_{v0}^a$ はa方向の遷移モー メントである。したがって吸収強度はその3成分の和で

$$A(v) = C_{ABS} \tilde{v}_{v0} [(\mu_{v0}^{x})^{2} + (\mu_{v0}^{y})^{2} + (\mu_{v0}^{z})^{2}] = A^{x}(v) + A^{y}(v) + A^{z}(v)$$
(2-8)

と表される。

1 次元の振動運動の場合,振動波動関数 $\phi_v$ は次式で表わされる Schrödinger 方程式に よって求まり、その置換基依存性はポテンシャル関数(potential energy surface: PES)V(R)により決定される。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dR^2} + V(R)\right]\phi_v(R) = E_v\phi_v(R)$$
(2-9)

ここで, *m* は換算質量, *R* は XH 結合の核間距離である。酸やアルコールの OH 結合 のように,置換基だけが異なる同じ種類の XH 結合を比較する場合,ポテンシャル関数 は置換基依存性がほとんど無いため,吸収強度の分子依存性を決めるのはDMFである。

#### 2.2. PES 及び DMF のモデル

1 次元の振動運動の PES には, Morse ポテンシャル[11]が古くから用いられており, 次式で与えられる。

$$V(\Delta R) = D_e (1 - e^{-\alpha \Delta R})^2$$
(2.10)

ここで、 $\Delta R = R - R_e$ は平衡核間距離からの変位、 $D_e$ は解離エネルギー、 $\alpha$ は長さの逆数の次元を持つパラメータである。このモデルでは解離エネルギーが 15%程過小評価 されることが経験的に知られている。

また, Morse ポテンシャルの固有エネルギーは

$$E_{v} = \hbar \omega_{e} (v + \frac{1}{2}) - \hbar \omega_{e} \chi_{e} (v + \frac{1}{2})^{2} \qquad (v = 0, 1, 2, \cdots)$$
(2-11)

で与えられる。ここで、 *O*eと *X*e はそれぞれ調和定数、非調和定数であり

$$\omega_{\rm e} = \alpha \sqrt{\frac{2D_{\rm e}}{m}}, \ \chi_{\rm e} = \frac{\hbar\omega_{\rm e}}{4D_{\rm e}}$$
(2-12)

と表わされる。実験的には $\omega_{e}$ ,  $\chi_{e}$ は Birge-Sponer プロット[29]から求められる。これ は振動量子数vを横軸に,波数で表わした遷移エネルギー $\tilde{v}_{v0}$ をvで割った値を縦軸に プロットし,以下の一次式にフィットして $\omega_{e}$ ,  $\chi_{e}$ を決定する方法による。

$$\frac{\widetilde{\nu}_{v0}}{\upsilon} = \frac{E_v - E_0}{hc\upsilon} = \frac{\omega_e - \omega_e \chi_e(\upsilon + 1)}{2\pi c}$$
(2-13)

(2·13)式の関係は 1920 年代に 1 次元の Morse 振動子の問題の解として知られていた。
2 原子分子だけでなく多原子分子中の XH 伸縮振動についても,吸収強度の強い倍音吸収の振動数は(2·13)式に従うことが 1960 年代後半から 80 年代前半にかけて Siebrandと Williams[30], Swofford ら[31], Henry[32], Burberry ら[33], そして Mortensenら[34]によって XH 伸縮振動について観測された。

(2-1)式に示されるように、赤外吸収強度は、PES と DMF の両方に依存して決まる 量である。しかし、多くの場合、PES に関する議論が主であり、DMF 自身の性質につ いてはあまり研究されてこなかった。これは、PES には(2-10)式の Morse ポテンシャ ルような精度のよいモデル関数があることや遷移エネルギーは実験的にも比較的容易 に求まるのに対し、DMF については応用プログラムでもほとんどの場合、線形近似ま での計算に限定されることが多かったことによる。その他、吸収強度は実験的に求める のが難しい事がその原因の一つと考えられる(実験的に DMF を求めるための方法については 2.6 節の波動関数展開法を参照のこと)。

DMFのモデルとしては次の Mecke による1次元の経験的なモデル[35]がよく知られている。

$$\mu^{\text{Mecke}}(R) = \mu_0 \left(\frac{R}{R^*}\right)^m \exp\left(-\frac{R}{R^*}\right)$$
(2-14)

ここで、 $\mu_0$ 、 $R^*$ 、mはパラメータである。この DMF は図 2-1 のように振る舞い、  $R = mR^*$ で極大値を取る。



図 2-1 Mecke による DMF のモデル

このモデルは双極子モーメントの次のような性質を表現している。例えば、ある原子 Aと水素原子からなる二原子分子 AH において、原子 Aを原点、H 原子側を正に取り、 H 原子が  $\delta$ +に分極しているとすると、核間距離 R が短いところでは傾きが正であるが、 ある核間距離  $R = mR^*$  で極値を取り、さらに伸ばしていくと中性の A 原子と H 原子と して解離するため $\mu=0$ に近づいていく。なお、平衡核間距離と極値をとる核間距離  $R=mR^*$ との大小関係は分子によって異なる。このモデルは定性的には正しく、概形は 大きく外れていないものの、実験や *ab initio* 計算で求めた実際の DMF をフィッティ ングするには適しておらず、あまり実用的ではないため、近年ではあまり用いられない。 また、中には極値が一つでない場合もいくつか報告されているため、このモデルを用い る際に注意が必要である[36]。Mecke の式と Morse 波動関数を用いて、実験で得られ た吸収強度にフィットするようにパラメータを決定したものもいくつかあるが、この関 数は *ab initio* 計算で得られた DMF にはあまりよくフィット出来ないため DMF の性質 を詳しく調べる際には別の表現を使う必要がある。

#### 2.3. 零次描像による振動のハミルトニアンの表現

ここでは 1 次元の振動運動のハミルトニアンの表現を示す。まず, Born-Oppenheimer 近似を仮定し,電子と核の運動を分離して考える。内部座標を $S_k$ と すると1次元の振動運動のハミルトニアンは次式で表わされる[37]。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} g^{1/4} \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial S_i} g^{-1/2} G_{ij} \frac{\partial}{\partial S_j} g^{1/4} + V(\{S_k\})$$
(2-15)

第1項は原子核の運動エネルギー,第2項はポテンシャル関数であり,3N-6個(直線分子の場合3N-5個)の原子核の内部座標を変数としている。ここで,第1項の $g^{1/2}$ はデカルト座標から内部座標への変換のヤコビアン, $G_{ij}$ は Wilson のG 行列[37]のij要素を表す。

次に, 内部座標 S<sub>k</sub> に共役な運動量演算子

$$p_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial S_k} \tag{2-16}$$

を用いて(2-15)式のハミルトニアンを書き換えると

$$H = \frac{1}{2} g^{1/4} \sum_{ij} p_i g^{-1/2} G_{ij} p_j g^{1/4} + V(\{S_k\})$$
(2-17)

となる。これより, Schrödinger 方程式は次式になる。

$$\left[\frac{1}{2}g^{1/4}\sum_{ij}p_ig^{-1/2}G_{ij}p_jg^{1/4} + V(\{S_k\})\right]\psi_v = E_v\psi_v$$
(2-18)

上式のハミルトニアンの運動エネルギー,ポテンシャルエネルギーの各項には交差項が 存在し,そのままの形で解くのは難しい。そこで,ハミルトニアンを1次元のハミルト ニアンの和で

$$H(\{S_k\}) \to \sum_i h(S_i) \tag{2-19}$$

と表せるとする。このようにハミルトニアン表現した場合,固有状態は1次元のハミル トニアンの固有状態の積になる。

$$\psi_{v_1v_2v_3\cdots}(S_1, S_2, S_3, \cdots) = \prod_i \phi_{v_i}(S_i)$$
 (2-20)

ハミルトニアンを和で表すことができれば、分子の振動を3N-6個(直線分子の場 合3N-5個)の独立な振動に分けて考えることができる。一般にこのような分離を行 うには近似の導入が必要である。ここではまず、 $g^{1/2} \ge G_{ij}$ の内部座標依存性を無視し、 平衡位置での値を用いると、運動エネルギー項は(2-21)式になる。次に、ポテンシャル エネルギーを平衡位置のまわりで Taylor 展開すると、(2-22)式のようになる。

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} G_{ij}^0 \frac{\partial^2}{\partial S_i \partial S_j}$$
(2-21)

$$V(\{a_k\}) = \sum_{ij} k_{ij} a_i a_j + \sum_{ijk} k_{ijk} a_i a_j a_k + \cdots$$
(2-22)

ここで、 $a_k \equiv S_k - S_k^0$ である。これらをまとめるとハミルトニアンは、

$$H(\lbrace a_k \rbrace) = \sum_{ij} \left( -\frac{\hbar^2}{2} G_{ij} \frac{\partial^2}{\partial a_i \partial a_j} + k_{ij} a_i a_j \right) + \sum_{ijk} k_{ijk} a_i a_j a_k + \cdots$$
(2-23)

と書ける。以下では、さらに二種類の近似を式に導入して normal mode 描像と local mode 描像におけるハミルトニアンを導出する。

#### 2.3.1. Normal Mode 描像

一般に多原子分子の振動は複雑であるが、化学結合を単純な Hooke の法則に従うバネとみなし、振幅が無限小であるとしてポテンシャル関数を 2 次関数で近似する調和近 似の下では、分子振動は normal mode (基準振動)で記述される。normal mode は N 原 子分子の場合、分子全体の並進運動と回転運動の自由度を除いた 3N-6 (直線分子の 場合は 3N-5) 個の自由度 (振動モード)を持つ。調和近似の下で運動方程式を解く と、それぞれの振動モードにおいて、分子内のすべての原子核は同じ振動数で振動し、 また、同時に平衡位置を通ることとなる。normal mode 描像におけるハミルトニアン は(2-23)式のハミルトニアンのうち、ポテンシャル関数の 3 次以上の項を無視すること で得られる。すなわち、

$$H^{\rm NM}(\{a_k\}) = \sum_{ij} \left( -\frac{\hbar^2}{2} G_{ij} \frac{\partial^2}{\partial a_i \partial a_j} + k_{ij} a_i a_j \right)$$
(2-24)

基準座標 $\{\xi_i\}$ を導入すると、 $H^{\text{NM}}(\{a_k\})$ の交差項を無くし、固有状態を1次元の調和振動子の固有状態の積で表すことができる。

$$H^{\rm NM}\left(\left\{\xi_{i}\right\}\right) = \sum_{i} \left(-\frac{\hbar^{2}}{2}G_{ii}^{\prime}\frac{\partial^{2}}{\partial\xi_{i}^{2}} + k_{ii}^{\prime}\xi_{i}^{2}\right)$$
(2-25)

$$\psi_{\nu_1\nu_2\nu_3\cdots}^{\rm NM}(\xi_1,\xi_2,\xi_3,\cdots) = \phi_{\nu_1}^{\rm NM}(\xi_1)\phi_{\nu_2}^{\rm NM}(\xi_2)\phi_{\nu_3}^{\rm NM}(\xi_3)\cdots$$
(2-26)

normal mode 描像はポテンシャル関数を調和近似しているため,変位が小さい基音を 考える際は良い近似となる。一方,倍音吸収を考える場合はポテンシャル関数の非調和 性が大きくなるため, normal mode 描像は良い近似ではなくなり,次節に示す local mode 近似を導入する必要がある。

#### 2.3.2. Local Mode 描像

前節の noraml mode 近似に対し, local mode 描像では(2-23)式の運動エネルギー項 とポテンシャルエネルギー項の交差項を全て無視する[4,5,6]。つまり, ハミルトニアン は次のようになる。

$$H^{\text{LM}}(\{a_k\}) = \sum_{i} \left( -\frac{\hbar^2}{2} G_{ii} \frac{\partial^2}{\partial a_i^2} + k_{ii} a_i^2 + k_{iii} a_i^3 + \cdots \right)$$
(2-27)

固有状態は1次元の非調和振動子の固有状態の積になる。倍音吸収を考える場合はポテ ンシャル関数の非調和性が大きくなるため、ポテンシャル関数に3次以上の項を含んだ local mode 描像の方が良い近似になる。本研究で扱う XH 結合(X=C,O)の場合, X の質量が H に比べて大きいため、振動する際に X の変位は小さく、運動エネルギー項 におけるカップリングは小さい。また電子が結合間に局在し、振動に伴って大きな電荷 分布の変化が起こることはないので、ポテンシャル関数の交差項も小さい。よって、本 研究では local mode 描像の下で分子の振動を取り扱った。

#### 2.4. 双極子モーメントの有効方向

本研究では,解析対象として OH 結合を含む分子を4種類, CH 結合を含む分子を4 種類選んだ。OH 結合を含む分子としては,置換基の電子求引性の違いを見るために *tert* ブチルアルコール(TB:tert-butyl alcohol), メタノール(ME:methanol), 酢酸 (AA:acetic acid), 硝酸(NA:nitric acid)を選んだ。CH 結合を含む分子としては, 注目 する CH 結合の炭素原子の混成の違いによる影響を見るためにエタン C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ベンゼン C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, エチレン C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, アセチレン C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を選んだ。これらの分子はすべて $C_s$ 対称性を 部分群に含む。そのため, 遷移モーメントを XH 結合に対して平行方向 // と垂直方向上 に分類して議論することができ, 吸収強度は,

$$A(v) = C_{ABS}[(d_{v0}^{\#})^{2} + (d_{v0}^{\perp})^{2}] \times \widetilde{v}_{v0} = A^{\#}(v) + A^{\perp}(v)$$
(2-28)

と表される。本研究ではさらに, K. Takahashi ら[17]と同様に1方向成分のみで基音 を除くすべての倍音吸収強度を表現する有効方向を導入する。その手順を以下に示す。

まず,図 2・2 のような $\theta$ によって定義される新しい軸 $\vec{e}_*$ と $\vec{e}_{*\perp}$ を用いて議論を行う。 座標系を回転しても、それらが直交座標系である限り、双極子モーメント及び吸収強度 は二成分の和

$$\vec{\mu}^{*}(R) = \mu^{*}(R)\vec{e}_{*} + \mu^{*\perp}(R)\vec{e}_{*\perp}$$
(2-29)

$$A(v) = A^{\#}(v) + A^{\perp}(v) = A^{*}(v) + A^{*\perp}(v)$$
(2-30)

によって記述される。このとき、 $\mu^{*}(R)$ 、 $\mu^{*\perp}(R)$ は $\mu^{/\!/}(R)$ 、 $\mu^{\perp}(R)$ と回転角 $\theta$ を用いて、

$$\mu^*(R) = \cos\theta \times \mu^{\parallel}(R) + \sin\theta \times \mu^{\perp}(R)$$
(2.31)

$$\mu^{*\perp}(R) = -\sin\theta \times \mu^{\#}(R) + \cos\theta \times \mu^{\perp}(R)$$
(2-32)

と書ける。次にすべての倍音に対し

$$A(\boldsymbol{v}) \cong \boldsymbol{A}^*(\boldsymbol{v}) \tag{2-33}$$

となるような $\theta$ を求める。1次元振動問題の吸収強度に関する sum rule[38]からすべての吸収強度の和は、

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \psi_0 \left| \left( \frac{d\vec{\mu}}{dR} \right)^2 \right| \psi_0 \right\rangle = \sum_{\nu=1}^{\infty} (E_\nu - E_0) \left| \left\langle \psi_0 \right| \vec{\mu} | \psi_\nu \rangle \right|^2$$
(2-34)

となる。すべての倍音吸収強度の和は、これから基音の吸収強度を差し引いて、

$$\sum_{\nu=2}^{\infty} (E_{\nu} - E_{0}) \left| \left\langle \psi_{0} | \vec{\mu} | \psi_{1} \right\rangle \right|^{2} = \frac{\hbar^{2}}{2m} \left\langle \psi_{0} \left| \left( \frac{d\vec{\mu}}{dR} \right)^{2} \right| \psi_{0} \right\rangle - (E_{1} - E_{0}) \left| \left\langle \psi_{0} | \vec{\mu} | \psi_{1} \right\rangle \right|^{2}$$
(2-35)

である。双極子モーメント $\mu^*(R)$ の有効方向は,

$$\left\{ \frac{\hbar^{2}}{2m} \left\langle \psi_{0} \left| \left( \frac{d\bar{\mu}}{dR} \right)^{2} \right| \psi_{0} \right\rangle - (E_{1} - E_{0}) \left| \left\langle \psi_{0} \right| \bar{\mu} | \psi_{1} \right\rangle \right|^{2} \right\} - \left\{ \frac{\hbar^{2}}{2m} \left\langle \psi_{0} \left| \left( \frac{d\mu^{*}}{dR} \right)^{2} \right| \psi_{0} \right\rangle - (E_{1} - E_{0}) \left\langle \psi_{0} \right| \mu^{*} | \psi_{1} \right\rangle^{2} \right\}$$
(2-36)

を最小にする方向 $\theta$ と定義する。言い換えると、 $\theta$ は、

$$Z(\theta) = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \psi_0 \left| \left( \frac{d\mu^*}{dR} \right)^2 \right| \psi_0 \right\rangle - (E_1 - E_0) \left\langle \psi_0 \right| \mu^* \left| \psi_1 \right\rangle^2 \right\}$$
(2-37)

が最大になるような角度である。これはつまり $dZ(\theta)/d\theta = 0$ となる $\theta$ であり、次のように求まる。

$$\tan 2\theta = 2\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\left\langle\psi_0\left|\frac{d\mu^{\prime\prime}}{dR}\frac{d\mu^{\perp}}{dR}\right|\psi_0\right\rangle - (E_1 - E_0)\left\langle\psi_0\left|\mu^{\prime\prime}\right|\psi_1\right\rangle\left\langle\psi_0\left|\mu^{\perp}\right|\psi_1\right\rangle\right\}\right\}\right\}$$

$$\left[\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\left\langle\psi_0\left|\left(\frac{d\mu^{\prime\prime}}{dR}\right)^2\right|\psi_0\right\rangle - (E_1 - E_0)\left\langle\psi_0\left|\mu^{\prime\prime}\right|\psi_1\right\rangle^2\right\} - \left(2\cdot38\right)\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\left\langle\psi_0\left|\left(\frac{d\mu^{\perp}}{dR}\right)^2\right|\psi_0\right\rangle - (E_1 - E_0)\left\langle\psi_0\left|\mu^{\perp}\right|\psi_1\right\rangle^2\right\}\right]\right]$$



図 2-2 有効方向の定義

#### 2.5. Morse 波動関数

前述のように、ポテンシャル関数を(2-10)式の Morse 関数 $V(\Delta R) = D_e(1 - e^{-\alpha\Delta R})^2$ と した場合、1 次元の振動運動の Schrödinger 方程式は解析的に解けることが知られてい る[11,39]。ここでは、Eyring ら[39]に従ってその導出を紹介する。

まず、1次元のSchrödinger 方程式は次のように書ける。

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi(\Delta R)}{d\Delta R^2} + \{E - D_e(1 - e^{-\alpha\Delta R})^2\}\phi(\Delta R) = 0$$
(2-39)

次に、 $y = k \exp(-\alpha \Delta R)$  ( $-\infty < \Delta R < \infty$ よりy > 0である。また、この段階でkは任意の正の実定数)の変数変換を行うと

$$\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left\{ \frac{d^2 \phi}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{d\phi}{dy} \right\} + \left\{ \frac{E}{y^2} - D_{\rm e} \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{k} \right)^2 \right\} \phi = 0$$
(2-40)

のように書くことが出来る。ここで $\phi(\Delta R)$ の境界条件は $\Delta R \rightarrow \pm \infty$ で $\phi(\Delta R) = 0$ である。 y  $\rightarrow \infty$ のとき(2-40)式の微分方程式は、

$$\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \frac{d^2 \phi}{dy^2} - \frac{D_{\rm e}}{k^2} \phi = 0$$
(2-41)

のように近似出来る。ここで、 $k = 2\sqrt{2mD_e}/\hbar\alpha$ と置き、さらにエネルギーに依存する 定数 $b \sim b^2 = (D_e - E)k^2/D_e$ と置くと

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{1}{y}\frac{d\phi}{dy} - \frac{1}{4}\left\{\frac{b^2}{y^2} - \frac{2k}{y} + 1\right\}\phi = 0$$
(2-42)

のように整理できる。 $y \rightarrow \infty$ のとき,

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} - \frac{1}{4}\phi = 0 \tag{2-43}$$

と近似できるので、この波動関数の漸近形は次のように振る舞う。

$$\phi(\Delta R) \approx \exp(-\frac{y}{2})$$
 (2-44)

次に、
$$y \to 0$$
 (すなわち $\Delta R \to \infty$ ) のとき、 $\phi(\Delta R)$ を  
 $\phi(\Delta R) = y^p + a_1 y^{p+1} + a_2 y^{p+2} + \cdots$  (2-45)

のように仮定する。これが(2-42)式を満たすためには、

$$\{p(p-1)y^{p-2} + a_1(p+1)py^{p-1} + \cdots\} + \{py^{p-2} + a_1(p+1)y^{p-1} + \cdots\} - \frac{b^2}{4}\{y^{p-2} + a_1y^{p-1} + \cdots\} + \frac{k}{2}\{y^{p-1} + a_1y^p + \cdots\} - \frac{1}{4}\{y^p + a_1y^{p+1} \cdots\} = 0$$
(2-46)

(2-45)式のpの値は、yの最低次の項 $y^{p-2}$ の展開係数を0とすることにより、

$$p^2 - \frac{b^2}{4} = 0$$
  $\therefore p = \frac{b}{2}$  (2-47)

と決定される。以上の二つの条件を組み合わせると、 $\phi(\Delta R)$ は $y \rightarrow 0$ ,  $y \rightarrow \infty$ において、

$$\phi(\Delta R) \approx e^{-y/2} y^{b/2} \tag{2-48}$$

のように振る舞うことが分かる。

これを踏まえて次に、正確な固有関数を

$$\phi(\Delta R) = e^{-y/2} y^{b/2} L(y)$$
(2-49)

のように仮定しL(y)を求める。(2-49)を(2-42)式に代入すると

$$y\frac{d^{2}L(y)}{dy^{2}} + (b+1-y)\frac{dL(y)}{dy} + (\frac{k}{2} - \frac{b+1}{2})L(y) = 0$$
(2-50)

となり、これは Laguerre の陪微分方程式[40]である。この解が有限の多項式として振る舞うためには量子化条件

$$\frac{k}{2} - \frac{b+1}{2} = v \quad (v = 0, 1, 2, \cdots)$$
(2-51)

を満たす必要がある。以上より、固有関数は

$$\phi_{v}(y) = e^{-y/2} y^{b/2} L_{v}^{b}(y)$$
(2-52)

となる。さらに、規格化定数まで含めると

$$\phi_{v}(y) = \sqrt{\frac{\alpha(k-2\nu-1)\nu!}{\Gamma(k-\nu)}} e^{-\frac{y}{2}} y^{b/2} L_{v}^{b}(y) ,$$

$$y = k e^{-\alpha \Delta R} , \quad b = k - 2\nu - 1, \quad k = \chi_{e}^{-1}$$

$$L_{v}^{2s}(y) = \sum_{l=0}^{\nu} \frac{(-1)^{l} \Gamma(k-\nu)}{l!(\nu-l)! \Gamma(k-2\nu+l)} y^{l}$$
(2-53)

のように書き下される。ここで、 $\Gamma$ はガンマ関数、kは非調和定数の逆数であり、k/2の整数部分が振動束縛状態の個数(すなわちvの上限)となる、OH 結合の場合は 20 程度の値となる。

また,固有エネルギーの表式については,(2·51))式に $b^2 = (D_e - E)k^2/D_e$ ,  $k = 2\sqrt{2mD_e}/\hbar\alpha$ を代入して

$$E_{v} = \hbar \alpha \sqrt{\frac{2D_{e}}{m}} (v + \frac{1}{2}) - \frac{\hbar^{2} \alpha^{2}}{2m} (v + \frac{1}{2})^{2}$$
(2-54)

のように書き表される。なお、調和定数 $\omega_{e}$ および非調和定数 $\chi_{e}$ を用いた表式の導出には、Morse 関数の $\Delta R = 0$ 近傍での振る舞いを調和ポテンシャルの場合の表式と比較す

る必要がある。Morse 関数の $\Delta R = 0$ 近傍での表式は

$$D_{\rm e}(1-e^{-\alpha\Delta R})^2 = D_{\rm e} \left[1-(1-\alpha\Delta R+\frac{\alpha^2\Delta R^2}{2}-\cdots)\right]^2 \approx D_{\rm e}\alpha^2\Delta R^2 \quad (\because \Delta R \approx 0) \qquad (2-55)$$

と書ける。これと調和ポテンシャルの表式を比較すると次式が導かれる。

$$D_{\rm e}\alpha^2 \Delta R^2 = \frac{m\omega_{\rm e}^2}{2} \Delta R^2$$
$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{m}{2D_{\rm e}}}\omega_{\rm e} \tag{2-56}$$

これと,  $k = 2\sqrt{2mD_e}/\hbar\alpha = \chi_e^{-1}$ より, エネルギー固有値は

$$E_{v} = \hbar \omega_{e} (v + \frac{1}{2}) - \hbar \omega_{e} \chi_{e} (v + \frac{1}{2})^{2}$$
(2-57)

のように表され、これは(2-11)式そのものである。

上記の振動波動関数  $\phi_{0}(y)$ は、当然 Morse 関数と正確なポテンシャル関数とのずれが 大きくなるような平衡核間距離から離れた領域ではずれが大きくなってくるが、後節で 示すように、この波動関数を用いても実験値とよく一致する。K. Takahashi ら[17]は Grid 変分法[41,42]により数値的に振動波動関数を求めており、Morse 関数を用いるよ りも正確な計算を行っているが、本研究においては、倍音吸収強度を正確に求めること よりむしろ、吸収強度の置換基依存性に PES や DMF の置換基依存性がどのように寄 与するかを明らかにすることを目的としている。そのため、種々のパラメータと吸収強 度の関係が分かりやすい解析的な振動波動関数を用いて解析を行うこととした。

#### 2.6. 波動関数展開法(Wave Function Expansion Method)

実験的に観測された吸収強度,及び振動数から DMF を求めるための手法として, Trischka ら[18,19]は波動関数展開法を提案した。通常の遷移モーメントの計算方法に よると, 波動関数と遷移モーメントの精度の間の関係が実際に計算を行う前にはっきり していない。しかし, DMF の波動関数展開法を最小二乗法的な意味で用いると, 波動 関数と遷移モーメントの間の直接的な関係を見出すことができる。定義域が (*a,b*) の振 動座標 *q* の関数で, ある近似的, もしくは正確な振動波動関数 { $\phi_v(q)$ } が得られている と仮定する。通常の量子論では, *q* は平衡核間距離からの変位であり, 定義域は (*a,b*) = ( $-\infty,\infty$ ) である。しかし古典論では定義域は左側, 及び右側の古典的転換点の間 (*a,b*) = ( $R_{z},R_{z}$ ), または角変数[43]で(*a,b*) = ( $0,2\pi$ ) として定義される。

まず,波動関数 $\{\varphi_v(q)\}$ の完全性を用いて,関数 $\mu(q)\varphi_0(q)$ を

$$\mu(q)\varphi_0(q) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \langle \varphi_\nu | \mu | \varphi_0 \rangle \varphi_\nu(q)$$
(2-58)

のように展開する。両辺を基底状態の波動関数 $\varphi_0(q)$ ( $\neq 0$ )で割ると,

$$\mu(q) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \langle \varphi_{\nu} | \mu | \varphi_{0} \rangle \frac{\varphi_{\nu}(q)}{\varphi_{0}(q)} \equiv \sum_{\nu=0}^{\infty} d_{\nu 0} F_{\nu 0}(q)$$
(2-59)

が得られる。この式から, 遷移モーメント $d_{v0}$ は DMF を波動関数の商関数  $F_{v0}(q) \equiv \varphi_v(q)/\varphi_0(q)$ で展開したときの展開係数となる。従って,実験的には,吸収強度 と振動数から遷移モーメント $d_{v0}$ を求め,さらに,振動数から $\omega_e$ と $\chi_e$ を求めれば,(2-53) 式より $F_{v0}(q)$ が得られるため,(2-59)式からDMFが得られる。また,当然,商関数 $F_{v0}(q)$ は,以下のような直交関係を満たしている。

$$(F_{m0,}F_{n0}) \equiv \int_{a}^{b} F_{m0}(q)F_{n0}(q)\varphi_{0}(q)^{2}dq = \delta_{m,n}$$
(2-60)

これはすなわち, 商関数は重み関数 $\varphi_0(q)^2$ に関する直交性を満たしているということである。次に, DMF と N 項を使った商関数展開した関数との差の二乗ノルムを考える。

$$I(\mathbf{c}) \equiv (\mu - \sum_{m=0}^{N} c_m F_{m0}, \mu - \sum_{n=0}^{N} c_n F_{n0}) = (\mu, \mu) - 2\sum_{n=0}^{N} c_n (\mu, F_{n0}) + \sum_{n=0}^{N} c_n^2$$
(2-61)

ここで、 $c_n$ は任意の展開係数であり、丸括弧は(2-60)で定義した重み付きの内積である。 最小二乗法により、 $c_n$ を最適化する際の極値条件は $\partial I / \partial c_n = 0$ なので、

$$\frac{\partial}{\partial c_k} I(\mathbf{c}) = -2(\mu, F_{k0}) + 2c_k = 0$$
  

$$\therefore c_k = (\mu, F_{k0}) = \int_a^b \mu(q) \frac{\varphi_k(q)}{\varphi_0(q)} \varphi_0(q)^2 dq = \int_a^b \mu(q) \varphi_k(q) \varphi_0(q) dq = \langle \varphi_k | \mu \varphi_0 \rangle \qquad (2-62)$$
  
つまり波動関数展開は、各展開係数 $c_n$ が遷移モーメントと等しい値を取るときに、重  
み関数を $\varphi_0(q)^2$ とする最小二乗法的な意味において、最適になる。特に商関数 $F_{v0}(q)$ が  
 $q$ の多項式の場合は、波動関数展開は直交多項式による展開と等しくなる。

図 2-3 に波動関数展開法によって求めた酸, アルコールの DMF への基音成分 (v=1) 及びv=2,3,4の倍音成分を示した。この図は Morse 波動関数を用いて求めたものであ るが, K.Takahashi ら[17]が Grid 法によって求めた商関数とよく一致している。置換 基依存性に注目すると, (a)に示した基音成分では大きいものの, (b), (c), (d)の倍音成 分は小さくほぼ同じとなっている。この理由について K.Takahashi らは, 基音と異な り $v\geq 2$ の商関数は激しく振動する関数であるため, その展開係数である遷移モーメン トの置換基依存性が小さくなると解釈した。



図 2-3 波動関数展開法により求めた ROH の DMF の v=1~4 の商関数成分

2.7. WKB法

WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)近似[44]は Schrödinger 方程式の半古典的な近 似解法の一つである。WKB 近似では、 $\hbar \rightarrow 0$ となる極限において量子論が古典論に帰 着するという対応原理[20]に基づき、量子論における波動関数を $\hbar$ の冪で展開する方法 をとっている。

本節では、通常のWKB 近似について述べる。次式で表わされるような定常状態の1 次元 Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$
(2-63)

の解を、次のように指数関数の形に仮定する。

$$\psi(x) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}S(x)\right]$$
(2-64)

(2-64)式を(2-63)式に代入すると、関数S(x)に対して次式が得られる。

$$\frac{1}{2m} \left( S'^2 - i\hbar S'' \right) + V(x) = E$$
(2-65)

WKB 近似ではS を次のようにħの冪で展開して近似する方法をとる。

$$S = S_0 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)S_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2 + \cdots$$
(2-66)

(2-66)式に(2-65)式を代入し、 ħの同じ冪の項をまとめると、 次式が得られる。

0 次 
$$\frac{1}{2m}S_0^{'2} + V(x) = E$$
 ↔  $S_0^{'2} = 2m[E - V(x)]$  (2-67)

1 
$$\not$$
  $\frac{1}{2m} \left( 2S_0'S_1' + S_0'' \right) = 0 \qquad \leftrightarrow \qquad S_1' = -\frac{S_0''}{2S_0'}$  (2-68)

$$2 \not / x \qquad \qquad \frac{1}{2m} \left( 2S_0'S_2' + S_1'^2 + S_1'' \right) = 0 \qquad \leftrightarrow \qquad S_2' = -\frac{S_1'' + S_1'^2}{2S_0'} \tag{2-69}$$

次に、古典運動が可能な領域(E > V(x))の解を求める。まず、局所的運動量 p(x)を 次式で定義する。

$$p(x) \equiv \sqrt{2m[E - V(x)]} \tag{2-70}$$

これを(2-67)式に代入すると,

$$\frac{dS_0}{dx} = \pm p(x) \quad \rightarrow \quad S_0(x) = \pm \int^x p(x')dx' \tag{2-71}$$

さらに、これを(2-68)に代入し、不定積分を実行する。

$$\frac{dS_1}{dx} = -\frac{p'(x)}{2p(x)} \to S_1(x) = -\frac{1}{2}\ln p(x)$$
(2-72)

上の2式を(2-66)式に代入し、その結果を(2-64)式に代入すると、

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar}(S_0 - i\hbar S_1)\right] = \exp\left[\pm\frac{i}{\hbar}\int^x p(x')dx' - \frac{1}{2}\ln p(x)\right] = \frac{1}{\sqrt{p(x)}}\exp\left[\pm\frac{i}{\hbar}\int^x p(x')dx'\right]$$
(2-73)

一般の波動関数は、2つの独立解の線形結合として、次のように書ける。

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right] + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right]$$
(2-74)

続いて、古典運動が不可能な領域(E < V(x))の解を上記と同様の手順で求める。まず、  $\rho(x)$ を次式で定義する。

$$\rho(x) \equiv \sqrt{2m[V(x) - E]} \tag{2-75}$$

 $\rho(x)$ を用いると(2-67)式は次のように変形できる。

$$\frac{dS_0}{dx} = \pm i\rho(x) \quad \to \quad S_0(x) = \pm i\int^x \rho(x')dx' \tag{2-76}$$

次に(2-68)式に代入して不定積分を実行する。

$$\frac{dS_1}{dx} = -\frac{\rho'(x)}{2\rho(x)} \longrightarrow S_1(x) = -\frac{1}{2}\ln\rho(x)$$
(2-77)

波動関数は、2つの独立解の線形結合として、次のように書ける。

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{\rho(x)}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int^x \rho(x') dx'\right] + \frac{C_2}{\sqrt{\rho(x)}} \exp\left[\frac{1}{\hbar} \int^x \rho(x') dx'\right]$$
(2-78)

次に,WKB 近似が適用可能な範囲について考える。WKB 近似が妥当なのは,(2-65) 式の第二項が第一項に比べて無視できるとき,すなわち

$$\hbar |S''| \ll |S'^2| \iff \left| \frac{d}{dx} \left( \frac{\hbar}{S'} \right) \right| \ll 1 \iff \left| \frac{d}{dx} \left( \frac{\hbar}{p} \right) \right| \ll 1$$
 (2-79)

である。ここで、第3の条件式を得るために、 $S \rightarrow S_0^{'}$ と近似し、(2-71)式を用いた。 ド・ブロイ波長 $\lambda(x) \equiv \frac{h}{p(x)}$ を用いると、上記の条件は、 $\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1$ と書ける。すな わち、ド・ブロイ波長が空間的にゆっくり変化していればよい。

# 3. Morse 波動関数を用いた OH,CH 伸縮振動の 倍音吸収強度の置換基依存性の解析

#### 3.1. ab initio 計算

本研究で計算した分子は、OH 結合を含む分子として、置換基の電子求引性の違いを 見るために *tert* ブチルアルコール(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH, メタノール CH<sub>3</sub>OH, 酢酸 CH<sub>3</sub>COOH, 硝酸 O<sub>2</sub>NOH を選んだ。なお、本論文では、それぞれ TB(tert-butyl alcohol), ME(methanol), AA(acetic acid), NA(nitric acid)と表記する。また、CH 結合を含む 分子として、注目する CH 結合の炭素原子の混成の違いによる影響を見るために、エタ ン C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、ベンゼン C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、エチレン C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、アセチレン C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を選んだ。Gaussian03 プ ログラム[45]を用いて B3LYP 汎関数および 6-311++G(3d,3p)基底関数を用いて分子の 構造最適化を行った後、XH(X=O,C)の結合距離のみを変化させ、ポテンシャル関数V 及 び双極子モーメント関数  $\mu$  を得た。ポテンシャル関数は Morse 関数, DMF は 6 次の多 項式でフィッティングした。*ab initio* 計算は  $R_e$  = 0.5 Åから  $R_e$  + 0.8 Å ( $R_e$ ;平衡構造に おける結合長) まで 0.1 Å刻みで行った。平衡位置付近では、ポテンシャルの曲率が大 きくフィッティングの精度への影響が大きいため、 $R_e$  ± 0.05 Åの点についても計算を 行った。

#### 3.2. Morse 波動関数を用いた解析

この章ではポテンシャル関数を Morse 関数とした場合の解析的な振動波動関数を用いて OH, CH 伸縮振動の吸収強度を計算した結果に基づいて議論を進める。

表 3-1 に *ab initio* 計算で得られた離散的なポテンシャル関数をフィッティングして 求めた調和定数  $\omega_e$ , 非調和定数  $\chi_e$ , 及び Morse パラメータ $\alpha$ ,  $D_e$  の計算結果を示す。 いずれも過去にK. Takahashi らが計算したGrid法による計算結果[17]と整合する結果 となった。次に表 3-2,表 3-3 に吸収強度の計算結果を示す(図 3-1,図 3-2 に同じデ ータをグラフ化したものを示す)。遷移モーメントを計算する際の積分計算は

Mathematica プログラム[46]を用いて行った。これらも K. Takahashi らの Grid 変分法に よる結果[15,17]と定量的によく一致した結果が得られており, ROH の場合は $\Delta v \ge 2$ で 置換基依存性が小さく, RCH のグループでは $\Delta v \ge 3$ で置換基依存性が小さいという傾 向がみられている。ただし, アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) は例外である。本論文において, Universal Intensity Concept (UIC) が成立する, すなわち遷移モーメントや吸収強度の分子依存性 が"小さい"という表現は比較対象の比が 2 倍以内に収まっている場合を指すこととす る。

また,表 3-2,表 3-3 に吸収強度の実験値[47,48,49]を示す。これらの値は,過去の K. Takahashi らの計算結果[15]及び今回の Morse ポテンシャルを用いた計算結果とよく 一致する結果となっており、1 次元の local mode 近似を用いることで、UIC の成立性の 議論に十分な精度の値が得られることが分かる。

Molecule	ТВ	ME	AA	NA	$C_2H_6$	$C_6H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$
$\frac{\omega_{\rm e}}{2\pi c}$ [cm <sup>-1</sup> ]	3708	3747	3835	3808	3066	3107	3166	3406
$\frac{\omega_{\rm e}\chi_{\rm e}}{2\pi c}$ [cm <sup>-1</sup> ]	90.5	91.1	96.5	94.9	63.3	60.3	62.4	60.4
$\alpha$ [bohr <sup>-1</sup> ]	1.302	1.302	1.286	1.277	1.044	1.037	1.036	1.021
<i>D</i> <sub>e</sub> [a.u.]	0.173	0.176	0.174	0.174	0.169	0.182	0.183	0.219

表 3-1 ROH 及び RCH の調和定数,非調和定数, Morse パラメータの計算値

(※TBはtert-ブチルアルコール, MEはメタノール, AAは酢酸, NAは硝酸を示す。)

21	ТВ		ME		AA		NA	
U	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	5.84E+00	9.27E+00	1.81E+01	1.97E+01	3.91E+01	5.26E+01	7.43E+01	8.43E+01
2	2.09E+00	1.35E+00	3.10E+00	1.63E+00	2.92E+00	3.44E+00	3.19E+00	2.00E+00
3	1.52E-01	1.23E-01	2.10E-01	1.44E-01	1.75E-01	1.57E-01	1.83E-01	1.75E-01
4	1.12E-02	1.02E-02	1.49E-02	1.02E-02	1.24E-02	1.36E-02	1.43E-02	1.69E-02
5	1.01E-03	1.17E-03	1.30E-03	1.60E-03	1.13E-03	1.59E-03	1.48E-03	2.11E-03
6	1.19E-04	1.73E-04	1.46E-04	2.44E-04	1.37E-04	2.55E-04	1.98E-04	3.51E-04

表 3-2 ROH の基音及び倍音吸収強度[km/mol]

(※TBはtert-ブチルアルコール, MEはメタノール, AAは酢酸, NAは硝酸を示す。)

23	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
U	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	3.55E+01	2.84E+01	1.30E+01	1.14E+01	1.12E+01	9.60E+00	4.32E+01	3.52E+01
2	7.47E-02	1.10E-01	3.23E-01	3.01E-01	2.51E-01	2.80E-01	8.53E-01	8.70E-01
3	3.95E-02	4.26E-02	4.35E-02	2.94E-02	4.26E-02	5.21E-02	2.65E-02	2.92E-02
4	4.65E-03	4.12E-03	3.47E-03	1.65E-03	3.99E-03	4.68E-03	1.59E-03	1.56E-03
5	5.37E-04	5.52E-04	3.47E-04	1.86E-04	4.36E-04	4.28E-04	2.09E-04	1.90E-04
6	7.42E-05	1.00E-04	5.09E-05	8.89E-06	6.33E-05	7.33E-05	4.50E-05	2.40E-05

表 3-3 RCH の基音及び倍音吸収強度[km/mol]



図 3-1 酸, アルコールの OH の赤外吸収強度

(実線は計算値,波線は実験値)



図 3-2 炭化水素の CH の赤外吸収強度

<sup>(</sup>実線は計算値,波線は実験値)

#### 3.3. DMF の多項式展開

図 3-3に DMFの有効方向成分を示した。平衡核間距離での値を0にシフトしている。 この関数の振る舞いを簡単に理解するため、まず DMF を

$$\mu^*(\Delta R) = \sum_{n=0}^6 M_n \Delta R^n \tag{3-1}$$

のように  $\Delta R$  の 6 次の多項式にフィットし、その展開係数の置換基依存性を比較した。 まず、DMF の平衡位置付近の振る舞いは図 3-3 のようになっており、この関数の概 形は二次まででほぼ表現することが出来ていることが分かった。さらに、置換基の電子 求引性が大きい分子ほど、 $M_1$ 、 $M_2$ がともに大きい(符号を含む)という傾向が ROH、 RCH の両方で見られた。 $M_1$ 、 $M_2$ の絶対値ではなく、符号も含めた値に電子求引性と の相関があるという点が非常に重要となる。この他に 3 次の係数である $M_3$ にも ROH では同様の傾向が見られたが、RCH では $M_1$ 、 $M_2$ と比べると電子求引性との明確な相 関は見られなかった。



図 3-3 ROH, RCH の DMF の有効方向成分

次に,これらの展開係数と振動に伴う電荷分布の変化の関係をおおまかに理解するために,簡単な点電荷モデルを考える。まず,振動に伴う分子内の電荷分布の変化を調べ
るために Atoms-In-Molecules (AIM)法[50]により OH の伸縮振動に伴う O 原子と H 原子 の電荷の変化を調べた(図 3-4)。この結果より,OH の結合距離を伸ばしていくと,O 原子から H 原子に電子が移動しており H 原子が中性に近づいていく様子が分かる。ま た O 原子と H 原子の AIM 電荷の傾きは逆符号でほぼ同じ大きさであり,OH の振動に 伴って変化するのは,ほぼ H 原子と X 原子の間のみであることがわかる。したがって, 置換基部分での電荷分布の変化は無いものとみなせる。



図 3-4 OH 結合の振動に伴う O 原子及び H 原子の AIM 電荷の変化

(左:O原子,右H原子)

このことを踏まえて原子 X の位置を原点にとり、H 原子の持つ電荷をq(R)とすると 双極子モーメントベクトルは

$$\vec{\mu}(R) = q(R)R\vec{e}^{\parallel} + \vec{\mu}_{\text{residual}}$$
(3-2)

となる。ここで、 $\vec{\mu}_{residual}$ は置換基がもつ双極子モーメントの成分であり、上記の結果を 踏まえて定数としている。すると、有効方向成分は有効方向の単位ベクトル $\vec{e}^*$ を用い て

$$\mu^*(R) = \vec{\mu}(R) \cdot \vec{e}^* = q(R)R\cos\theta + \vec{\mu}_{\text{residual}} \cdot \vec{e}^*$$
  
=  $M_0 + M_1 \Delta R + M_2 \Delta R^2 + M_3 \Delta R^3 + \cdots$  (3-3)

という関係が得られる。上式から

$$q(R)R\cos\theta = (M_0 - \vec{\mu}_{\text{residual}} \cdot \vec{e}^*) + M_1 \Delta R + M_2 \Delta R^2 + M_3 \Delta R^3 + \cdots$$
(3-4)

となる。これを両辺  $\Delta R = 0$  において一階,二階,三階微分した式をそれぞれ用いることで, $M_1$ , $M_2$ , $M_3 \approx q(R)$ を用いて表現できる。

$$\{q(R_{\rm e}) + q'(R_{\rm e}) R_{\rm e}\}\cos\theta = M_1$$
 (3-5)

$$\{2q'(R_{\rm e}) + q''(R_{\rm e}) R_{\rm e}\}\cos\theta = 2M_2$$
(3-6)

$$\{3q''(R_{\rm e}) + q'''(R_{\rm e}) R_{\rm e}\}\cos\theta \approx 3q''(R_{\rm e})\cos\theta = 6M_3$$
(3-7)

 $q'''(R_{e})$ の寄与は小さいと考えられるので0とした。さらに、これらの式を連立させてM、について解くと

$$M_{2} = \frac{M_{1}}{R_{e}} - \frac{q(R_{e})\cos\theta}{R_{e}} + R_{e}M_{3}$$
(3-8)

となる。計算から、 $R_e$ 、そして第二項と第三項は互いに置換基依存性を打ち消し合い、 その和は置換基依存性が小さいことが分かった。つまり、この式は $M_1M_2$ 直線(横軸に  $M_1$ 、縦軸を $M_2$ として置換基ごとに $M_1$ 、 $M_2$ をプロットすると直線関係が得られる) の式を表現していると解釈でき、 $M_1M_2$ 直線の傾きは XH 結合の平衡核間距離 $R_e$ を用 いて $R_e^{-1}$ であること $M_2 = \frac{M_1}{R_e} - \frac{q(R_e)\cos\theta}{R_e} + R_eM_3$ が分かる。 $R_e$ は実験的には回転ス ペクトルから求めるものであり振動スペクトルだけでは決定出来ない。PES の情報であ る調和定数 $\omega_e$ と $R_e$ の間に相関があることは Henry ら[51]により報告されているが、今回 は DMF の情報である $M_n$ との関係が示されている。これは $M_n$ の置換基依存性を調べる ことで初めて分かった関係であり、従来の PES の性質のみの解析では分からなかった 分子振動に関する新しい関係式である。 この(3-8)式を利用すると、 $M_1$ から $M_3$ の関係を簡単に導出することができる。まず、 平衡核間距離 $R_e$ 及び $\cos\theta$ は置換基依存性が小さいので結合の種類ごとに共通とする と、分子AとBで(3-8)式の差をとると

$$\Delta M_2 = \Delta M_1 / R_e - \Delta q(R_e) \cos \theta / R_e + R_e \Delta M_3$$
(3-9)

と書ける。これは $M_1M_2$ 直線の式と考えることが出来,その傾きは $1/R_e$ である。 $1/R_e$ の 平均値は ROH では 0.55 [bohr<sup>-1</sup>], RCH では 0.49 [bohr<sup>-1</sup>]であり,表 3-4 (a), (b)の $M_1 - M_2$ 直線の傾きは RCH で 0.48 [bohr<sup>-1</sup>], ROH で 0.37 [bohr<sup>-1</sup>]でありよく一致している。この 方法は DMF の性質のみを用いたが,次節では波動関数展開法を用いて $M_n$ 直線の傾き を導出する。

表 3-4 DMF の 0 次から 3 次までの展開係数 M<sub>0</sub> [debye], M<sub>1</sub> [debye/bohr], M<sub>2</sub>

Molecule	TB	ME	AA	NA	$C_2H_6$	$C_6H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$
$M_0$ [debye]	-0.067	0.309	-0.320	2.289	0.000	0.000	0.000	0.000
<i>M</i> <sub>1</sub> [debye/bohr]	0.239	0.387	0.539	0.721	-0.447	-0.260	-0.241	0.531
$M_2$ [debye/bohr <sup>2</sup> ]	-0.335	-0.335	-0.216	-0.122	-0.345	-0.325	-0.294	0.000
M <sub>3</sub> [debye/bohr <sup>3</sup> ]	-0.112	-0.125	-0.091	-0.045	0.009	-0.031	-0.006	-0.020

[debye/bohr<sup>2</sup>],M<sub>3</sub> [debye/bohr<sup>3</sup>]の計算値

表 3-5	平衡位置における	H 原子の電荷 q(Re	)[e], '	電荷の微分量 <i>は</i>	$\gamma'(R_{\rm e})$ [e/bohr], $\alpha$	$q''(R_{\rm e})$
-------	----------	--------------	---------	-----------------	---	------------------

Molecule	TB	ME	AA	NA	$C_2H_6$	$C_6H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$
$q(R_{\rm e})$ [e]	0.553	0.643	0.731	1.006	0.304	0.274	0.351	0.453
$q'(R_{\rm e})$ [e/bohr]	-0.152	-0.119	-0.057	-0.050	-0.365	-0.261	-0.295	0.039
$q$ ''( $R_{\rm e}$ ) [e/bohr <sup>2</sup> ]	-0.131	-0.138	-0.106	-0.057	0.009	-0.031	-0.007	-0.020
$q'(R_{\rm e}) R_{\rm e} [\rm e]$	-0.276	-0.217	-0.104	-0.092	-0.752	-0.535	-0.604	0.078
$q$ ''( $R_{\rm e}$ ) $R_{\rm e}$ [e/bohr]	-0.237	-0.250	-0.194	-0.105	0.019	-0.063	-0.014	-0.039
$\cos \theta$	0.861	0.907	0.860	0.788	0.998	1.000	0.951	1.000

 $[e/bohr<sup>2</sup>], 及び cos <math>\theta$ の計算値

表 3-5 に  $q(R_e)$ ,  $q'(R_e)$ ,  $q''(R_e)$ の計算結果を示す。ROH についてはどの分子も  $q(R_e)>0$ ,  $q'(R_e)<0$ ,  $q''(R_e)<0$ である。  $q(R_e)>0$ は H 原子が平衡位置でプラスの 電荷を持つことを示しており,  $q'(R_e)<0$ は結合距離を伸ばしたとき, O 原子から H 原 子側へ電子が移動することを示している。これは結合距離を伸ばしていくと, 最終的に 中性の H 原子として解離するためであると考えられる。 $q''(R_e)<0$ は O 原子から H 原 子への電子密度の流れが,  $R_e$ において核間距離の増加とともに大きくなると解釈でき る。

次に置換基依存性について考える。例えば、NA の DMF は平衡核間距離付近でほぼ 直線に近く、四つの ROH の中で最も大きな $M_1$ を持ち $M_2$ 、 $M_3$ の絶対値は最も小さい。 これにより  $q(R_e)$ は最も大きく、 $|q'(R_e)|$ 、 $|q''(R_e)|$ は最も小さい。従って、NA は結 合距離が伸びても電子の移動が起こりにくいため、 $M_1 \approx q(R_e)\cos\theta$ となっていると解 釈できる。逆に ME や TB では $q(R_e)$ は小さく、 $|q'(R_e)|$ は大きい。つまり、OH の分極 は酸より小さいが,結合距離を伸ばしたときの電子の移動は起こりやすい。以上の結果 をまとめると,置換基の電子求引性が大きいほど平衡位置での OH 分極が強く,結合距 離を伸ばしたときの O から H 原子への電子の移動は起こりにくくなる。

次に RCH についてみていく。ROH と異なり  $M_1 < 0$ であったが電荷を見てみるとよ く似た傾向を示しているのがわかる。つまり、 $q(R_e) > 0$ かつ $q'(R_e) < 0$ 、 $q''(R_e) < 0$ で あり、やはり平衡位置では  $C^{\delta-}H^{\delta+}$ であり、結合距離を伸ばしていくと C から H 原子側 へ電子が移動する。さらに、置換基の電子求引性が大きいものほど  $q(R_e)$ が大きく  $|q'(R_e)|, |q''(R_e)|$ は小さいので、結合距離を伸ばしたときの電子の移動が起こりにく くなっていることが分かる。 $M_1 < 0$  でとなっていたのは ROH と違い  $q(R_e) > 0$ よりも  $q'(R_e) < 0$ が $M_1 = \{q(R_e) + q'(R_e) R_e\} \cos\theta$ に大きな寄与をするためであると分かる。

以上の ROH と RCH で見られた傾向は平衡位置については一般的によく知られたも のであるが,結合距離を伸ばした際の振る舞いについては新しい知見である。簡単に解 釈すると,電子求引性の大きな置換基ほど H 原子側から強く電子を引き付けるので結 合距離を伸ばしても電子が H 原子側へ移動しにくいと考えられる。この性質をより理 論的に示すには化学ポテンシャルや硬さの概念,すなわち概念的密度汎関数理論 (conceptual DFT: conceptual density functional theory)[52]を用いる必要があると考えられ る。初期の conceptual DFT では平衡核間距離における二原子分子の分極の強さについて 議論されている[53,54,55,56]。しかし、本研究で扱っているのは多原子分子の中の XH 結合周りという系内の local な領域に関するものであり、さらに振動に伴う電荷分布の 変化の情報が必要であるため、従来の理論を拡張する所から始める必要があると考えら れる。

## 3.4. 遷移モーメントの多項式展開

ここでは、 $M_1$ ,  $M_2$ と遷移モーメントとの関係を見るために、倍音吸収強度の解析 でよく用いられる多項式展開による解析を行う。DMF を $\Delta R$ の多項式で表現すると遷 移モーメントは

$$\langle \boldsymbol{v} | \boldsymbol{\mu}^* | 0 \rangle = \langle \boldsymbol{v} | \sum_{n=1} M_n \Delta R^n | 0 \rangle = \sum_{n=1} M_n \langle \boldsymbol{v} | \Delta R^n | 0 \rangle$$
 (3-10)

のように、DMF の n 次成分の寄与  $M_n \langle v | \Delta R^n | 0 \rangle$  の和、つまり、展開係数  $M_n \geq \Delta R^n$  の 行列要素の積で表現される。ここで展開係数  $M_n$ は上で見たように分子依存性が大きい 量である。一方、本研究で扱う分子は、 $\Delta R$  の変化に対してほぼ同じ PES を持つため、  $\langle v | \Delta R^n | 0 \rangle$  の分子依存性は非常に小さいが、その値は振動量子数 v に特徴的である。  $\langle v | \Delta R^n | 0 \rangle$  の値のずれは ROH では最大 5%、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> では 2~15% で C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> では 5~50% とずれが大きかった。従って、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の場合を除き、基音と倍音での $M_n \langle v | \Delta R^n | 0 \rangle$ の変化を調べれば、DMF の置換基依存性が倍音でどのように失われるのかが分かるは ずである。

図 3-5, 図 3-6 に v=1~4 のときの遷移モーメントへの DMF の1 次から4次までの 寄与をそれぞれの符号も含めて示した。各縦棒の右側に示しているのが1次~4次まで の寄与を足した遷移モーメントの和になっている。5次,6次の寄与は非常に小さいた め、4次までの和と6次までの和はグラフ上ではほぼ同じになる。

基音(v=1):  $\langle 1 | \Delta R | 0 \rangle$  が  $\langle 1 | \Delta R'' | 0 \rangle$  ( $n \geq 2$ )に比べて非常に大きいため、1 次の寄与が 主成分となり、 $M_1$ の違いを通して分子依存性が強く反映される。

倍音( $v \ge 2$ ):  $\langle v | \Delta R^2 | 0 \rangle$ が $\langle v | \Delta R | 0 \rangle$ と同程度の大きさ,かつ逆符号であるため,2次 ( $M_2$ )の寄与が1次( $M_1$ )の寄与の分子依存性を打ち消すように働き,遷移モーメントの 分子依存性が小さくなっていることがわかる。(v=3,4になると3次や4次の寄与も大 きくなる。これらの寄与は2次の寄与の分子依存性を打ち消すように寄与する。)

以上の結果から、"universal intensity concept"の成立には(1)  $M_1$ ,  $M_2$ の大きさの間に逆の相関関係があること、(2)PES の置換基依存性が小さいことが重要であることがわかった。

υ	$\Delta R$	$\Delta R^2$	$\Delta R^3$	$\Delta R^4$	$\Delta R^5$	$\Delta R^6$
1	1.26×10 <sup>-1</sup>	1.31×10 <sup>-2</sup>	7.24×10 <sup>-3</sup>	1.54×10 <sup>-3</sup>	7.42×10 <sup>-4</sup>	2.33×10 <sup>-4</sup>
2	1.48×10 <sup>-2</sup>	-2.05×10 <sup>-2</sup>	-4.02×10 <sup>-3</sup>	-2.78×10 <sup>-3</sup>	-9.10×10 <sup>-4</sup>	-4.93×10 <sup>-4</sup>
3	2.86×10 <sup>-3</sup>	-6.05×10 <sup>-3</sup>	3.40×10 <sup>-3</sup>	9.63×10 <sup>-4</sup>	9.67×10 <sup>-4</sup>	4.42×10 <sup>-4</sup>
4	7.31×10 <sup>-4</sup>	-1.89×10 <sup>-3</sup>	1.92×10 <sup>-3</sup>	-4.65×10 <sup>-4</sup>	-1.22×10 <sup>-4</sup>	-2.84×10 <sup>-4</sup>
5	2.26×10 <sup>-4</sup>	-6.58×10 <sup>-4</sup>	8.82×10 <sup>-4</sup>	-5.15×10 <sup>-4</sup>	3.88×10 <sup>-5</sup>	-3.88×10 <sup>-5</sup>
6	8.06×10 <sup>-5</sup>	-2.56×10 <sup>-4</sup>	4.04×10 <sup>-4</sup>	-3.38×10 <sup>-4</sup>	1.14×10 <sup>-4</sup>	-9.86×10 <sup>-6</sup>

表 3-6 メタノールの行列要素  $\langle v | \Delta R^n | 0 
angle$ の値



図 3-5 ROH の遷移モーメントへの DMF の1 次~4 次までの寄与



図 3-6 RCH の遷移モーメントへの DMF の1次~4次までの寄与

#### 3.5. MベクトルとIベクトルの内積

ここでは二つの分子の遷移モーメントが完全に一致する条件について考える。まず、 分子 A の DMF が核間距離の変位  $\Delta R$  について 3 次の多項式で表せるとする。

$$\mu^{A}(\Delta R) = M_{1}^{A}\Delta R + M_{2}^{A}\Delta R^{2} + M_{3}^{A}\Delta R^{3}$$
(3-11)

次に, DMF の展開係数, 及び ΔR の行列要素を成分にもつ 3 次元ベクトルをそれぞれ 定義する。

$$\mathbf{M}^{\mathrm{A}} = (M_{1}^{\mathrm{A}}, M_{2}^{\mathrm{A}}, M_{3}^{\mathrm{A}}), \quad \mathbf{I}_{v}^{\mathrm{A}} = \left( \left\langle \phi_{v}^{\mathrm{A}} \left| \Delta R \right| \phi_{0}^{\mathrm{A}} \right\rangle, \left\langle \phi_{v}^{\mathrm{A}} \left| \Delta R^{2} \right| \phi_{0}^{\mathrm{A}} \right\rangle, \left\langle \phi_{v}^{\mathrm{A}} \left| \Delta R^{3} \right| \phi_{0}^{\mathrm{A}} \right\rangle \right)$$
(3-12)

すると遷移モーメントはこれらの内積で表現される。もし分子 A と B の遷移モーメントが等しいとすると,

$$\mathbf{M}^{\mathrm{B}} \cdot \mathbf{I}_{v}^{\mathrm{B}} - \mathbf{M}^{\mathrm{A}} \cdot \mathbf{I}_{v}^{\mathrm{A}} = 0 \tag{3-13}$$

となる。上式は、分子 A, B のポテンシャル関数が共通、すなわち  $\mathbf{I}_{n}^{B} - \mathbf{I}_{n}^{A} = 0$ とすると、

$$\left(\mathbf{M}^{\mathrm{B}} - \mathbf{M}^{\mathrm{A}}\right) \cdot \mathbf{I}_{v}^{\mathrm{A}} = 0 \tag{3-14}$$

と書ける。この式から、分子 A,B の遷移モーメントが等しいときは、それぞれの $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3 &\epsilon$  3 次元空間内の座標点とするとき、 $M^B$ から  $M^A$ に引いた直線( $M_n$ 直線)は、 ベクトル  $I_v^A$ に直交する。次節ではこの  $M_n$ 直線の式を UIC、及び波動関数展開法を用い て具体的に導く。図 3-7 に量子化学計算で求めた各分子の $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3 &\epsilon$ 座標点と する点とそれらの点を最小二乗フィットで結んだ直線、そして $I_v$ 直線を示した。 $I_v$ 直 線は ROH では ME、RCH では C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>分子のものである。図 3-7 (a),(b)は  $M_1M_2$ 平面、 図 3-7 (c),(d)は $M_1M_2M_3$ 空間を示している。図 3-7 (a),(b)をみると、v=1では $I_v$ 直線 は $M_1$ 軸にほぼ平行であり、このため $M_1$ の寄与が支配的となることが分かる。これは  $\langle 1|\Delta R|0\rangle$ が $\langle 1|\Delta R^2|0\rangle$ に比べて非常に大きいことに対応する。一方、 $v \ge 2$ では $M_n$ 直線 と $I_v$ 直線がほぼ直交しており、さらに $I_v$ 直線の傾きはv依存性が小さいことが分かる。  $M_1M_2$ 平面で見ると $I_v$ 直線の傾きはvとともに変化していき、v=3で $M_n$ 直線とほぼ 直交し、3 次以上の寄与を無視した場合、このときが遷移モーメントの置換基依存性が 最も小さくなることが分かる。また、ROH では上で見たことを再確認しただけのよう に思えるが、RCH については新しい特徴がみつかる。それは、RCH では C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>は UIC の例外であったにも関わらず、 $M_n$ 直線には乗っていることである。このことから、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> で UIC が成立しないのは PES の違いによるものと言える。実際、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の PES と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の DMF を用いて遷移モーメントを計算すると他の分子との相対誤差は 30%以内であ った。以上より、他の分子グループを比べた際に PES の違いは多少大きくても、  $(M_1, M_2, M_3)$ はほぼ直線に乗る性質がある可能性が考えられる。



((a)ROH の $M_1 - M_2$ 直線, (b)RCH の $M_1 - M_2$ 直線, (c)ROH の $M_1 - M_2 - M_3$ 直線, (d)RCH の $M_1 - M_2 - M_3$ 直線,  $\mathbf{I}_v$ 直線は(a), (c)は ME, (b), (d)は C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のもの)

このように DMF の展開係数 $M_n \ge \Delta R^n$ の行列要素の関係を図示的に見ることは、 UIC を数学的に表現することや、遷移モーメントを比較する際に $M_n$ の寄与と  $\langle v | \Delta R^n | 0 \rangle$ の寄与に分けて理解するのに役立つ。実際に他の問題にこの見方を適用した 例を以下に示す。

## ① 倍音の遷移モーメントへの電子相関の寄与

これは, Kjaeraard ら[57,58,59]によっていくつか報告されているもので,ある特定の 分子のXH伸縮振動において,HF法とMP2,QCISDなどの電子相関を含めた計算とで, 遷移モーメントを比較したところ,基音では大きな違いがみられるが,倍音では違いが ほとんど無くなるというUICとよく似た傾向がみられている。

ある分子 A の XH 結合について, DMF の展開係数がつくる  $M^A < \phi > h / h e^{\frac{1}{2}}$ さらに,電子相関を含む場合と含まない場合の  $M^A < \phi > h / h e^{\frac{1}{2}}$   $M^{A, correlation}$ ,  $M^{A, HF}$  と定義する。HF 法で求めた DMF には二つの欠点が知られている。一つは HF 法 はイオン結合性を過大評価する傾向があることである。そのため  $q(R_e)$  が大きくなり, DMF の傾き  $M_1^{A, HF}$  が大きくなる。二つ目は,解離極限を正確に表現できないことによ るもので,結合距離の長いところで DMF が曲がりにくくなってしまう。これらの問題 は電子相関を取り込むことで解決でき,電子相関分の差 $\Delta M^A = M^{A, correlation} - M^{A, HF}$  はほ とんどの分子で $\Delta M_1(<0)$  が主成分で $\Delta M_2(<0)$  は小さな絶対値を取ると考えられる。一 方, $\mathbf{I}_v$  は電子相関の影響を受けにくく, $\Delta M^A \cdot \mathbf{I}_1 \neq 0$ ,及び $\Delta M^A \cdot \mathbf{I}_v \approx 0$  ( $v \geq 2$ ) が成立 すると考えられる。

44

② 電気的非調和性と機械的非調和性の accidental cancellation と intensity anomaly 吸収強度は通常,振動量子数vとともに指数関数的に小さくなっていくが,まれにvが大きい方が吸収強度は大きくなるという逆転する場合があるというものである。 Hyodo らはこれを accidental cancelation[60], Medvedev は intensity anomaly[61]と呼んだ。 これも図 3-7 のような見方をすれば簡単に理解できる。分子 A の遷移モーメントは位 置ベクトル $M^A$ と $I_v$ の内積であり, $I_v$ はvとともに少しずつだが変化する。このとき  $M^A \cdot I_n^A \approx 0$ となるようなvが存在するとき,このような現象が起こる。

# 3.6. 波動関数展開法を用いた*M*<sub>1</sub>, *M*<sub>2</sub>, *M*<sub>3</sub>の表現

前節では UIC が成立する場合,  $M_n$ 直線と $\mathbf{I}_v$ がほぼ直交している必要があることを示した。この節では波動関数展開法と Taylor 展開の両方用いて UIC が成立するときの $M_n$ 直線の傾きを解析的に表現する。

まず、PESの置換基依存性は無いものとし、分子 A、B の DMF は共通の商関数  $F_{v0}$ で表現できるものとする。さらにこれらは多項式展開でも表現できるとすると、DMF は

$$\mu^{A}(\Delta R) = \sum_{\nu=0}^{\infty} d_{\nu 0}^{A} F_{\nu 0}(\Delta R) = \sum_{n=0}^{\infty} M_{n}^{A} \Delta R^{n}$$
(3-15)

$$\mu^{\rm B}(\Delta R) = \sum_{\nu=0}^{\infty} d_{\nu 0}^{\rm B} F_{\nu 0}(\Delta R) = \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{\rm B} \Delta R^n$$
(3-16)

のように書ける。計算結果から, 遷移モーメント $d_{v0}$ の置換基依存性が小さいのは ROH では $v \ge 2$ , RCH では $v \ge 3$ である。このことからまず RCH の場合を想定し, 分子 A と B が $d_{v0}^{A} = d_{v0}^{B}$  ( $v \ge 3$ )を満たすとする。このとき DMF の差は以下のように商関数展 開と多項式展開の二通りで表現できる。

$$\mu^{\rm B}(\Delta R) - \mu^{\rm A}(\Delta R) = \sum_{\nu=0}^{2} (d_{\nu 0}^{\rm B} - d_{\nu 0}^{\rm A}) F_{\nu 0}(\Delta R) = \sum_{n=0}^{\infty} (M_n^{\rm B} - M_n^{\rm A}) \Delta R^n.$$
(3-17)

第2式と第3式を比較するため、 $F_{v0}$ を Taylor 展開すると

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{2} (d_{\nu 0}^{\mathrm{B}} - d_{\nu 0}^{\mathrm{A}}) \frac{F_{\nu 0}^{(n)}(0)}{n!} \Delta R^{n} = \sum_{n=0}^{\infty} (M_{n}^{\mathrm{B}} - M_{n}^{\mathrm{A}}) \Delta R^{n}$$
(3-18)

の恒等式が得られる。ここで、Morse ポテンシャルの場合の $F_{10}$ 、 $F_{20}$ の具体的な表式は 次のようになる。ここで、 $k = \chi_e^{-1}$ であり、OH 結合の場合は40 程度の値である。

$$F_{10}(\Delta R) = \sqrt{k - 3} \left( \frac{k - 2}{k} e^{\alpha \Delta R} - 1 \right)$$
(3-19)

$$F_{20}(\Delta R) = \sqrt{2(k-2)(k-5)} \left( \frac{(k-3)(k-4)}{2k^2} e^{2\alpha\Delta R} - \frac{k-3}{k} e^{\alpha\Delta R} + \frac{1}{2} \right)$$
(3-20)

これらを $\Delta R = 0$ まわりで Taylor 展開すると,

$$F_{10}(\Delta R) = \sqrt{k-3} \{ \frac{k-2}{k} (1 + \alpha \Delta R + \frac{(\alpha \Delta R)^2}{2!} + \frac{(\alpha \Delta R)^3}{3!} + \cdots) - 1 \}$$

$$= \sqrt{k-3} \{ -\frac{2}{k} + \frac{(k-2)\alpha}{k} \Delta R + \frac{(k-2)\alpha^2}{2k} \Delta R^2 + \frac{(k-2)\alpha^3}{6k} \Delta R^3 + \cdots \}$$

$$F_{20}(\Delta R) = \sqrt{2(k-2)(k-5)} \{ \frac{(k-3)(k-4)}{2k^2} (1 + 2\alpha \Delta R + \frac{(2\alpha \Delta R)^2}{2!} + \frac{(2\alpha \Delta R)^3}{3!} + \cdots) - \frac{k-3}{k} (1 + \alpha \Delta R + \frac{(\alpha \Delta R)^2}{2!} + \frac{(\alpha \Delta R)^3}{3!} + \cdots) + \frac{1}{2} \}$$

$$= \sqrt{2(k-2)(k-5)} \{ -\frac{k-12}{2k^2} - \frac{4(k-3)\alpha}{k^2} \Delta R + \frac{(k-8)(k-3)\alpha^2}{2k^2} \Delta R^2 - \frac{4(k-3)\alpha}{6k^2} \Delta R^3 + \cdots \}$$
(3-21)
$$(3-21)$$

が得られる。これを(3-18)式に代入し係数を比較すると $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ の差は以下のような比になる。

$$M_{1}^{B} - M_{1}^{A} : M_{2}^{B} - M_{2}^{A} : M_{3}^{B} - M_{3}^{A} = 1 : \frac{1}{2}\alpha(1+\beta) : \frac{1}{6}\alpha^{2}(1+3\beta)$$
(3-23)

ここで、 $\beta$ は定数であり、

$$\beta = (k-4) \left( \frac{d_{20}^{\rm B} - d_{20}^{\rm A}}{(d_{10}^{\rm B} - d_{10}^{\rm A})k\sqrt{(k-2)/2(k-3)(k-5)} - 4(d_{20}^{\rm B} - d_{20}^{\rm A})} \right)$$
(3-24)

と定義される。したがって厳密には分子 A と B の組み合わせによって変化する値である。(3-23)式は三次元空間内で方向ベクトル(1,  $\alpha(1+\beta)/2$ ,  $\alpha^2(1+3\beta)/6$ )を持つ直線を表現している。

実際の $M_n$ 直線の方向ベクトルを最小二乗法で求めたところ(1,0.37,-0.02)であった。 これに対し $\alpha(1+\beta)/2$ ,  $\alpha^2(1+3\beta)/6$ はそれぞれ0.17~-0.42, -0.18~0.07と分子A と B の組み合わせによって幅があった。しかし平均値をとると $\alpha(1+\beta)/2$ は0.32,  $\alpha^2(1+3\beta)/6$ は-0.02と最小二乗フィットで求めた値と非常によく対応した。

次に,ROH について考える。ROH で UIC が成り立つのは $v \ge 2$  であったので,分子 A,B の遷移モーメントについて $d_{v0}^{A} = d_{v0}^{B}$  ( $v \ge 2$ ),すなわち(3·23)式の $\beta \approx 0$ の場合に 対応する。このとき(3·23)式は

$$M_1^{\rm B} - M_1^{\rm A} : M_2^{\rm B} - M_2^{\rm A} : M_3^{\rm B} - M_3^{\rm A} = 1 : \frac{\alpha}{2} : \frac{\alpha^2}{6}$$
(3-25)

となり、今度は方向ベクトル(1, $\alpha/2, \alpha^2/6$ )の直線の式が得られた。実際の $M_n$ 直線の方 向ベクトルを最小二乗法で求めたところ、(1, 0.48, 0.16)であった。これは ROH の $\alpha$ の 平均値を使って求めた (1, $\alpha/2, \alpha^2/6$ )=(1, 0.65, 0.28) とよく対応した。

前節で $M_1 - M_2$ 直線の傾きは $\alpha/2$ または $1/R_e$ と書けることを示した。すなわち、  $\alpha/2 \approx 1/R_e$ であるが、これは経験的な $\omega_e$ と $R_e$ の間の関係から説明出来る。まず、

$$R_{\rm e}^n \omega_{\rm e} = C \tag{3-26}$$

という関係を仮定する[62]。ここで、n、Cは比較する分子の組によって変わる定数で

ある。n=1と仮定すると、(2.19)の $\alpha = \omega_{e}\sqrt{m/2D_{e}}$ より $\alpha \ge R_{e}$ の関係は、

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\omega_{\rm e}}{2} \sqrt{\frac{m}{2D_{\rm e}}} = \frac{C}{2R_{\rm e}} \sqrt{\frac{m}{2D_{\rm e}}}$$
(3-27)

である。最小二乗フィットで*C*を決めると,ROHでは 0.0329 [a.u.],RCHでは 0.0308 [a.u.]であった(相対誤差は 6%以下)。このとき,(3·27)式の $\frac{C}{2}\sqrt{\frac{m}{2D_e}}$ の部分は ROH で 1.18,RCHでは 1.06 と 1 に近い値であった。従って $\alpha/2 \approx 1/R_e$ である。実験的には, $R_e$ は回転スペクトルから決定するものであり,振動スペクトルでは得られないにも関わら ず,振動スペクトルから得られる情報である $\alpha$ との関係が示されたことは非常に興味深 い。

 $M_n$ 直線と $\mathbf{I}_v$ ベクトルの直交性について考える。 $\mathbf{I}_v$ ベクトルの成分, すなわち $\Delta R^n$ の 行列要素の解析的な表式は Gallas[63]によって導出されており、以下のようになる。

$$\langle \boldsymbol{v} | \Delta \boldsymbol{R} | \boldsymbol{0} \rangle = -\boldsymbol{m}_0 / \boldsymbol{\alpha} \tag{3-28}$$

$$\left\langle \boldsymbol{v} \middle| \Delta \boldsymbol{R}^2 \middle| \boldsymbol{0} \right\rangle = 2m_0 m_1 / \alpha^2 \tag{3-29}$$

$$\langle v | \Delta R^3 | 0 \rangle = -m_0 (3m_1^2 + 3m_2 - \pi^2) / \alpha^3$$
 (3-30)

ここで,

$$m_0 = (-1)^{\nu} \sqrt{(k - 2\nu - 1)\Gamma(k - \nu - 1)\Gamma(\nu)/\nu(k - \nu - 1)\Gamma(k - 1)}$$
(3.31)

$$m_{1} = \psi^{(0)}(k - \upsilon - 1) + \psi^{(0)}(\upsilon) - \psi^{(0)}(1) - \ln k$$
(3-32)

$$m_2 = \psi^{(1)}(k - v - 1) + \psi^{(1)}(v) + \psi^{(1)}(1)$$
(3.33)

である。ψ<sup>(n)</sup>はポリガンマ関数であり,次のようにガンマ関数の対数微分で定義される。

$$\psi^{(n)}(z) = (d/dz)^{(n+1)} \ln \Gamma(z)$$
(3-34)

以上より I, ベクトルの成分は

$$\left( \langle \boldsymbol{v} | \Delta \boldsymbol{R} | \boldsymbol{0} \rangle, \langle \boldsymbol{v} | \Delta \boldsymbol{R}^2 | \boldsymbol{0} \rangle, \langle \boldsymbol{v} | \Delta \boldsymbol{R}^3 | \boldsymbol{0} \rangle \right) = \left( 1, -2m_1 / \alpha, (3m_1^2 + 3m_2 - \pi^2) / \alpha^2 \right)$$
(3-35)

と表現できる。これと(3-25)式のM,直線の方向ベクトルとの内積をとると

$$\frac{m_1^2}{2} - m_1 + \frac{m_2}{2} + 1 - \frac{\pi^2}{6}$$
(3-36)

である。従って $M_n$ 直線と $I_v$ ベクトルが厳密に直交する条件は(3·36)式=0 である。 ME においては(3·23)式の量はv=2~6においてそれぞれ(0.019, -0.040, 0.064, 0.206, 0.352)であった。一見, この値はv=5,6では大きすぎるように見えるが, 遷移モーメン トに対して敏感ではない。実際,  $M_n$ 直線と $I_v$ ベクトルの角度を計算すると,表 3·7, 表 3·8 のように, vに依存するものの 81~89°(90°を最大値としている) と変化は小 さく, 遷移モーメントの違いは 2~26% (ME を基準とした) と小さく, UIC が成立し ていると言える。また, OH 結合についてはメタノールの行列要素, CH 結合について はエタンの行列要素を仮に使って他の3つの分子の遷移モーメントを計算し,各分子の 行列要素を使った正しい値からのずれの最小値と最大値を表 3·7,表 3·8 を示した。こ の結果から行列要素の違いが遷移モーメントへ与える影響は小さい事が分かる。なお, 表 3·8 のv=2の場合のみこのずれが大きくなるのは, これはアセチレンの行列要素の 違いが他の分子と比べて大きいことよる。

υ	2	3	4	5	6
$M_n$ 直線と $\mathbf{I}_v$ 直線のなす角度(°)	98.3	87.0	92.0	88.1	92.0
遷移モーメントのずれ min(%)	2	4	2	3	3
遷移モーメントのずれ max(%)	17	14	12	13	26

表 3-7  $M_n$  直線と  $I_v$  直線のなす角度と遷移モーメントのずれ(ROH)

υ	2	3	4	5	6
$M_n$ 直線と $\mathbf{I}_v$ 直線のなす角度(°)	99.2	90.4	87.2	93.5	86.3
遷移モーメントのずれ min(%)	83	4	2	2	2
遷移モーメントのずれ max(%)	264	11	27	20	5

表 3-8  $M_n$  直線と  $I_v$  直線のなす角度と遷移モーメントのずれ(RCH)

以上, Morse 振動子の固有関数 $\phi_v$ 及び遷移モーメント $d_{v0}$ の計算結果を元に, UIC が成立する場合には,  $M_n$ 直線の傾きは自由に変動するのではなく, PES と密接な関係があり, Morse パラメータ $\alpha$ を用いて表現されることが分かった。言い換えると, XH 結合の電気的性質と機械的性質は独立なものではなく,密接な関係があると考えられる。

本章の内容に関連した実験研究者の興味を引く問題として、OH あるいは CH 結合の H 原子を重水素 D に置換した場合に UIC が成り立つのかといった問題がある。まず、 一般によく認識されているのは、H→D に置換することで換算質量*m* が約2倍に、その 結果、振動数が約1/ $\sqrt{2}$ 倍になることだが、これはどの分子においても同じであるため 置換基依存性は変わらない。次に、断熱近似においては平衡核間距離、 $M_1$ ,  $M_2$ ,  $D_e$ , 及び Morse パラメータαは H、D の違いに依存性しない。しかし、(2·12)式で定義され る $a_e \ge \chi_e$ はともに1/ $\sqrt{2}$ 倍になる。このため $\chi_e$ の逆数である*k*は 40 程度の値から $\sqrt{2}$ 倍に増大し 60 程度となる。このことは、(2·41)式の下の*k*の定義 $k = 2\sqrt{2mD_e}/\hbar\alpha$  か らも明らかである。次に簡単のため、 $\mathbf{I}_v$ 直線の傾きを二次元で考えると、(3·28)式、 (3·29)式より $-2m_1/\alpha$ であるから、残る問題は(3·32)式の $m_1$ の*k*依存性である。 $m_1 \ge v = 2 - 6$ の場合で計算したところ、違いは 3%程度であった(D に置換した場合の方が 大きい)ため、 $\mathbf{I}_v$ 直線の傾きはほぼ変わらないことが分かった。以上より、H を D に 置換しても UIC は成立すると考えられる。

# 4. 半古典論を用いた OH 伸縮振動の倍音吸収強 度の解析

# 4.1. Correspondence-Principle (CP) 近似

4.1.1. 理論

Correspondence-Principle (CP) 近似は Marcus ら[21]によって, Heisenberg の対応 原理[64]を元に構築された。この方法も非常に古くから知られた方法であるが,多くは DMF が linear の場合の議論であり, $\Delta R^2$ ,  $\Delta R^3$ の項を含む場合に具体的な分子の計算 を行った例はない。本研究では非線形性を考慮した 6 次の DMF を用いた場合の遷移モ ーメントの絶対値や置換基依存性が量子論と同じように再現されるかを調べた。また, CP 近似における遷移モーメントの表現に注目することで,量子論では曖昧だった振動 波動関数の商関数の物理的意味を示す。なお,4.1 節においては,数式の簡略化のため, 原子単位系を用いることとし,  $\hbar = 1$ とする。

CP 近似では核間距離 R とその共役運動量 p の代わりに角変数  $\theta$  と作用変数 J を正準変数として用いる[43]。PES 上の古典的振動運動の振動数  $\omega$  と時間 t を用いて,角変数は $\theta = \omega t$  と表される。この新しい座標ではハミルトニアンは周期的になるので,作用変数 J のみを含む。従って,Marcus ら[65,66]によって議論されたように,ハミルトニアンと運動量は同時固有関数

$$\phi_v^{\rm CP}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iv\theta} \tag{4-1}$$

を持つ。この量子数 υの半古典的状態において,作用積分は以下のように量子化される。

$$J_{v} = \frac{1}{2\pi} \oint p dR = v + \frac{1}{2}$$
 (4-2)

の遷移を考える際,遷移モーメントおよび振動数は、半古典的な初期状態と終状態の間の適切に平均化された作用 Jを用いることで抽出出来る。例えば、1 次元 DMF  $\mu(R)$ に対する遷移モーメントを半古典近似で表現すると

$$\left\langle \phi_{v}^{\text{CP}} \middle| \mu \middle| \phi_{0}^{\text{CP}} \right\rangle = \left\langle \phi_{0}^{\text{CP}} \middle| \mu \middle| \phi_{v}^{\text{CP}} \right\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \mu (J,\theta) e^{iv\theta} d\theta$$
(4-3)

と表される。これは,

 $[ 0 \rightarrow v \, o$  遷移における遷移モーメントは、J 、 $\theta$  を用いて表された古典的な DMF  $\mu(J, \theta)$ のv番目の Fourier 成分である []

という量子論とは異なった遷移モーメントの見方が出来ることを示している。上式を時 間*t*についての積分として表現し直すと,

$$\left\langle \phi_{v}^{\text{CP}} \middle| \mu \middle| \phi_{0}^{\text{CP}} \right\rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_{0}^{2\pi/\omega} \mu (J, \omega t) e^{i v \omega t} dt$$
(4-4)

非調和な振動では振動数 $\omega$ は振幅に依存するので,作用変数に依存することになる。従って上式においては $\omega = \omega(J^{sym})$ である(調和定数 $\omega_e$ とは異なる点に注意)。本研究では初期条件を,t = 0でエネルギーEにおける右側の古典的回帰点 $R_r$ に取り, $\dot{R}(t=0)=0$ とした。この初期条件の下では(4-4)式の Fourier 変換はコサインしか含まない。よって遷移モーメントの評価には次式を用いた。

$$\left\langle \phi_{\upsilon}^{\text{CP}} \middle| \mu \middle| \phi_{0}^{\text{CP}} \right\rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_{0}^{2\pi/\omega} \mu(J, \omega t) \cos(\upsilon \omega t) dt = \frac{\mu_{\upsilon}}{2}$$
(4-5)

作用Jとしては、Nikitinら[27,28]が定義した対称化された半古典的表現

$$J^{\text{sym}} \equiv \frac{J_v + J_0}{2} = \frac{v + 1}{2}$$
(4-6)

が最も有名である。ここで、 $J_v$ ,  $J_0$ は(4-2)式で表わされる。

また, 調和振動子において, Naccache[67]はJ<sup>sym</sup>の代わりに improved action integral

$$J^{\text{imp}} = \left(\frac{n!}{m!}\right)^{1/(n-m)} \tag{4-7}$$

を用いると、より量子論に近い遷移モーメントが得られることを報告した。ここで、n、

*m* はそれぞれ初期状態の準位と終状態の準位である。Naccache 自身はこの $J^{imp}$  表式の 導出方法について述べていなかったが、後に Shirts ら[68]が、調和近似の下で運動量演 算子の行列要素が量子論と半古典論で一致する条件から求められることを示している。  $0 \rightarrow v$ の遷移において(4-7)式は

$$J^{\rm imp} = (\upsilon!)^{1/\upsilon} \tag{4-8}$$

なので以下ではこの式を用いる。

CP 近似で DMF は角変数 $\theta$ の関数として表現される。

$$\mu(\theta) = \mu_0 / 2 + \mu_1 \cos \theta + \mu_2 \cos 2\theta + \mu_3 \cos 3\theta + \cdots$$
(4-9)

ここで、 $\mu_{v}$ は(4-5)式で定義したように遷移モーメントの2倍の値である。つまり、こ の表式は、関数 cos v  $\theta$  で DMF を展開したときの係数が遷移モーメントになっており、 2.5 節の量子論で用いた波動関数展開法の商関数と cos v  $\theta$  が対応しているのが分かる。 なお、 cos v  $\theta$  が商関数であるということは、単純に(4-1)式から  $\phi_{v}^{sc}(\theta) = 1/2\sqrt{\pi}$  である ので、今の初期条件の下では  $F_{v0}^{sc} = \phi_{v}^{sc}/\phi_{0}^{sc} = 2\cos v \theta$  と直接導くこともできる。この見 方をすることで、量子論では曖昧だった  $F_{v0}$  の物理的意味が、時間依存の DMF (TDDMF)の Fourier 変換する際の基底であると理解することができる。

時間依存の DMF  $\mu^*(\theta)$ を得るには $\Delta R$  の変数変換を行う。Morse ポテンシャルの場合,  $\Delta R$  は作用 J, 角変数  $\theta$  を用いて

$$\Delta R = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{1 + P \cos \theta}{1 - P^2} \tag{4-10}$$

と表されることが知られている[68,69,70]。ここで P はエネルギー E と

$$P = \sqrt{E/D_{\rm e}} \tag{4-11}$$

という関係にあり、またEは作用Jを用いて

$$E = J\omega_{\rm e} - J^2 \omega_{\rm e} \chi_{\rm e} \tag{4-12}$$

と書ける。 $J = J^{\text{sym}}$ の場合, (4-14)式は(2-11)式の量子論における Morse 関数の固有エ ネルギーの式と一致する。古典的振動数は $\omega = \partial E / \partial J$ であるので

$$\omega(J) = \partial E / \partial J = \omega_{\rm e} - 2J\omega_{\rm e}\chi_{\rm e} \tag{4-13}$$

となる。これより、 l(=m-n) 倍音の遷移エネルギーは

$$l\omega(J) = l\omega_{\rm e} - 2Jl\omega_{\rm e}\chi_{\rm e} \tag{4-14}$$

で得られる。ここで*m>n*である。

本研究では、量子論での $\Delta R^n$ の行列要素に対応する $\Delta R^n$ の Fourier 振幅は次式で表される積分[68]を、Mathematica[46]を用いたプログラムで計算し、遷移モーメントを求めた。

$$\langle v | \Delta R^n | 0 \rangle^{CP} = \frac{1}{2\pi\alpha^n} \int_0^{2\pi} \left( \ln \frac{1 + P \cos \theta}{1 - P^2} \right)^n \cos(v\theta) d\theta$$
 (4-15)

## 4.1.2. 計算結果

表 4-1,表 4-2 に半古典論で求めた遷移エネルギーと遷移モーメントを量子論で求め た値との比として示した。どちらも量子論とよく一致しており,遷移モーメントについ ては,vとともに指数関数的に減少する NIDL (Normal Intensity Distribution Law) や UIC が再現されている。

図 4-1 に時間*t*の関数としての DMF (TDDMF) を示した。酸, アルコールは PES の違いが小さいので TDDMF を構成するコサイン関数はほぼ同じとみなすことができ, 半古典論においてもやはり  $M_n$ の違いが DMF の違いを決めていると考えることが出来 る。横軸の時間の単位は, 原子単位系を基本単位(base units)とした組立単位 (derived units) であり, 1a. u. (=1hartree/ $\hbar$ =2.419×10<sup>-17</sup> (s))は, n=1の水素原子の Bohr モ デルにおける公転周期を 2 $\pi$ で割った値である。なお, 組立単位とは, 基本単位である SI 単位系を複数結合させて定義された単位である[71]。

基音では  $\cos v\theta = \cos \theta \ge DMF$  はゆっくり変化する関数であり同位相で振動している。一方,倍音では  $\cos v\theta$  は半分の周期で振動する関数であるのに対し,DMF はゆっくりと変化する関数のままである。これらの振る舞いからも,倍音の遷移モーメントが基音のものよりずっと小さく,v とともに指数関数的に小さくなることが理解できる。この振舞いの主な原因は,DMF が  $\Delta R$  とともにゆっくりと変化する関数であり,PES上を古典的振動数  $\omega(J)$  で  $\cos \theta$  または  $\Delta R(t)$  にほぼ近い形で振動する関数であるためと理解できる。さらに,(4-13)式において,非調和性の寄与は調和項に比べてずっと小さいため, $\omega(J)$ のv 依存性は小さい $\Delta R$ 。従って  $\cos \theta$ ,  $\Delta R(t)$ のv 依存性は小さい。

表 4-1 半古典論での ROH の遷移エネルギーの量子論との比の平均値

υ	1	2	3	4	5	6
<b>x</b> sym	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
J	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
<b>x</b> imp	1.000	1.005	1.010	1.016	1.023	1.030
$J^{mp}$	(0.0)	(7.2×10 <sup>-5</sup> )	(1.6×10 <sup>-4</sup> )	(2.7×10 <sup>-4</sup> )	(3.9×10 <sup>-4</sup> )	(5.3×10 <sup>-4</sup> )
Uniform	0.954	0.974	0.981	0.984	0.987	0.989
Childrin	$(4.1 \times 10^{-5})$	(3.3×10 <sup>-5</sup> )	$(3.2 \times 10^{-5})$	(3.4×10 <sup>-5</sup> )	(3.4×10 <sup>-5</sup> )	$(3.6 \times 10^{-5})$
Uniform	0.960	0.976	0.983	0.987	0.989	0.990
(orthogonalized)	$(3.5 \times 10^{-5})$	(7.5×10 <sup>-6</sup> )	(1.3×10 <sup>-5</sup> )	$(2.3 \times 10^{-5})$	$(2.7 \times 10^{-5})$	$(3.8 \times 10^{-5})$

(半古典論÷量子論の平均値であり,括弧内は標準偏差)

表 4-2 半古典論での ROH の遷移モーメントの量子論との比の平均値

υ	1	2	3	4	5	6
$J^{ m sym}$	1.001	1.062	1.159	1.283	1.436	1.619
	(1.1×10 <sup>-4</sup> )	$(1.2 \times 10^{-4})$	(1.1×10 <sup>-4</sup> )	(1.7×10 <sup>-4</sup> )	(3.4×10 <sup>-4</sup> )	(6.7×10 <sup>-4</sup> )
<b>y</b> imp	1.001	1.001	0.994	0.983	0.969	0.956
J ·	(1.1×10 <sup>-4</sup> )	(8.4×10 <sup>-4</sup> )	$(5.7 \times 10^{-4})$	$(2.6 \times 10^{-3})$	$(5.1 \times 10^{-3})$	$(7.2 \times 10^{-3})$
ⅠⅠ 注斥化[	1.027	1.017	1.012	1.009	1.008	1.006
LL 近似	(4.1×10 <sup>-4</sup> )	$(4.2 \times 10^{-5})$	$(1.0 \times 10^{-5})$	(9.7×10 <sup>-7</sup> )	$(5.4 \times 10^{-6})$	$(7.9 \times 10^{-6})$
Uniform	1.016	0.959	1.074	1.643	2.546	2.545
OIIIIOFIII	(2.3×10 <sup>-3</sup> )	$(2.7 \times 10^{-2})$	(4.4×10 <sup>-2</sup> )	(2.2×10 <sup>-1</sup> )	$(3.5 \times 10^{-1})$	(1.2×10 <sup>-1</sup> )
Uniform	1.009	0.981	1.055	1.347	1.723	1.483
(orthogonalized)	$(1.2 \times 10^{-3})$	(1.4×10 <sup>-2</sup> )	$(3.4 \times 10^{-2})$	$(1.2 \times 10^{-1})$	(1.3×10 <sup>-1</sup> )	(1.3×10 <sup>-1</sup> )

(半古典論:+量子論の平均値であり,括弧内は標準偏差)

次に、TDDMFの倍音成分についてみていく。TDDMFの倍音成分とは、 $\mu(R(t))$ から基音のみに寄与する成分を引いたものである。基音成分は図 4-1 のように、置換基の違いを顕著に反映していることが分かる。ここで、TDDMFの Fourier 展開は、(4-5)、(4-9)式のように表される。倍音で重要となる時間依存の成分は、(4-9)式から基音成分を除くことにより、

$$\mu_{\text{overtone}}^{\text{CP}}(R(v,t)) = \mu(R(v,t)) - \mu_1(v) \times \cos(\omega(v)t) \qquad v \neq 1$$
(4-16)

のように書ける。このようにして求めた TDDMF の倍音成分を図 4-2 に示した。位相 は  $\cos 2\omega t$  とほぼ同様であり、量子論の場合と同様、置換基依存性が小さいことがわか る。このことは半古典論においても遷移モーメントの置換基依存性が小さいことを示し ている。このような見方は、量子論で行ったように、DMF そのものは大きな置換基依 存性を含んでいても、DMF からその基音成分  $d_{10}F_{10}(\Delta R)$  を引いたものが倍音に寄与す る成分であり、その関数の置換基依存性は小さくなることと対応している。

また, (4-16)式のような  $\cos \omega t$  成分を引く方法以外に,量子論における商関数の基音 成分  $F_{10}(\Delta R)$  を(4-10)式を用いて時刻 t,もしくは $\theta$ の関数に変換し,それを TDDMF から差し引くという方法も考えられる。この方法で求めた TDDMF の倍音成分を図 4-3 に示した。関数値が少し異なるものの,位相や置換基依存性が小さいという点について は同様であることが分かる。



図 4-1 時間依存の DMF  $\mu^*(\Delta R(v,t)) \geq 0.2$  debye×cos $v\omega t$ 

(a)v=1, (b)v=2, (c)v=3, (d)v=4のときのもの ( $J=J^{sym}$ を用いた)



— O<sub>2</sub>NOH — CH<sub>3</sub>COOH — CH<sub>3</sub>OH — (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH
 図 4-2 時間依存の DMF μ<sup>\*</sup>(R(v,t)) の倍音成分 (μ<sup>\*</sup>(R(v,t)) から基音成分
 μ<sub>1</sub>(v)×cos(ω(v)t) を引いた関数)



図 4-3 時間依存の DMF  $\mu^*(R(v,t))$  の倍音成分 ( $\mu^*(R(v,t))$  から量子論の  $F_{10}(\Delta R)$  をv,

tの関数F<sub>10</sub>(t, v)に変換して引いた関数)

## 4.1.3. 商関数の比較

ここでは Morse ポテンシャルの場合の商関数の表式を導出することで、半古典論と 量子論の遷移モーメントの違いについて議論する。量子論における*v*=1の商関数は

$$F_{10}^{\text{quantum}}(\Delta R) = \sqrt{k-3} \left(\frac{k-2}{k}e^{\alpha \Delta R} - 1\right)$$
(4-17)

と書ける。ここで、半古典論では前述のように商関数は $2\cos v\theta$ である。 $\cos \theta$ は $\Delta R$ 、 Jを用いて、

$$\cos\theta = \frac{1}{P} \{ (1 - P^2) e^{\alpha \Delta R} - 1 \} = \frac{k}{2\sqrt{J(k - J)}} \{ \left(\frac{k - 2J}{k}\right)^2 e^{\alpha \Delta R} - 1 \}$$
(4-18)

と表される。v=1のとき、 $J^{sym}=J^{imp}=1$ と共通なので、半古典論の商関数は

$$F_{10}^{\text{sym}}(\Delta R) = F_{10}^{\text{imp}}(\Delta R) = 2\cos\theta = \frac{k}{\sqrt{k-1}} \left\{ \frac{(k-2)^2}{k^2} e^{\alpha \Delta R} - 1 \right\}$$
(4-19)

と表される。指数部の係数が $\alpha$ の指数関数一つで表現されているという点で量子論とよ く似た形である。これらの関数のグラフは図 4·4(a)に示すようによく一致しているが、 数式のままの比較は難しい。そこで、OH 伸縮振動の場合  $k \approx 40$  なので、k は十分大き いとして近似式を考えると(4-17)、(4-19)式は、

$$F_{10}^{\text{quantum}}(\Delta R) \approx \sqrt{k} \left( e^{\alpha \Delta R} - 1 \right) \tag{4-20}$$

$$F_{10}^{\text{sym}}(\Delta R) = F_{10}^{\text{imp}}(\Delta R) \approx \sqrt{k} \left(e^{\alpha \Delta R} - 1\right)$$
(4-21)

と同じ式になる。このことから、CP 近似で求めた基音の遷移モーメントが量子論とよく一致することが理解できる。次に、v=2のとき商関数は

$$F_{20}^{\text{quantum}}(\Delta R) = \frac{\sqrt{2(k-2)(k-5)}}{2} \left\{ \frac{(k-3)(k-4)}{k^2} e^{2\alpha\Delta R} - \frac{2(k-3)}{k} e^{\alpha\Delta R} + 1 \right\}$$
(4-22)

$$F_{20}^{\text{sym}}(\Delta R) = \frac{4(k-3)^2}{3(2k-3)} \left\{ \frac{(k-3)^2}{k^2} e^{2\alpha\Delta R} - 2e^{\alpha\Delta R} + 1 + \frac{3(2k-3)}{2(k-3)^2} \right\}$$
(4-23)

$$F_{20}^{\text{imp}}(\Delta R) = \frac{\sqrt{2}(k - 2\sqrt{2})^2}{2(k - \sqrt{2})} \left\{ \frac{(k - 2\sqrt{2})^2}{k^2} e^{2\alpha\Delta R} - 2e^{\alpha\Delta R} + 1 + \frac{2}{(k - 2\sqrt{2})^2} \right\}$$
(4-24)

と書け, **v**=3のときは

$$F_{30}^{\text{quantum}}(x) = \sqrt{\frac{(k-2)(k-3)(k-7)}{6}} \{\frac{(k-4)(k-5)(k-6)}{k^3} e^{3\alpha x} -\frac{3(k-4)(k-5)}{k^2} e^{2\alpha x} + \frac{3(k-4)}{k} e^{\alpha x} -1\}$$
(4-25)

$$F_{30}^{\text{sym}}(x) = \frac{1}{2(k-2)\sqrt{2(k-2)}} \left\{ \frac{(k-4)^6}{k^3} e^{3\alpha x} - \frac{3(k-4)^4}{k} e^{2\alpha x} + \frac{3(k-4)^2(k^2-2k+4)}{k} e^{\alpha x} - k(k^2-6k+12) \right\}$$
(4-26)

$$F_{30}^{imp}(x) = \frac{\sqrt{k - 6^{1/3}}}{\sqrt{6k(k - 6^{1/3})^2}} \{ \frac{(k - 2 \times 6^{1/3})^6}{k^2} e^{3\alpha x} - 3(k - 2 \times 6^{1/3})^4 e^{2\alpha x} + 3(k - 2 \times 6^{1/3}) ((k - 6^{1/3})^3 - 6) e^{\alpha x} - k^2 ((k - 6^{1/3})^2 - 6^{1/6}(k - 2 \times 6^{1/3})) \}$$
(4-27)

となる。いずれもv個の指数関数を含んでおりよく似た形であり、グラフ上も図 4-4 に 示す用によく一致している。ただし、数式で比較するにはこのままの形では比較が難し いので、k >> vであるとして近似式を考える。v = 2のとき

$$F_{20}^{\text{quantum}}(\Delta R) \approx \frac{\sqrt{2}k}{2} (e^{2\alpha\Delta R} - 2e^{\alpha\Delta R} + 1) = \frac{\sqrt{2}k}{2} (e^{\alpha\Delta R} - 1)^2$$
(4-28)

$$F_{20}^{\text{sym}}(\Delta R) \approx \frac{2k}{3} (e^{2\alpha\Delta R} - 2e^{\alpha\Delta R} + 1) = \frac{2k}{3} (e^{\alpha\Delta R} - 1)^2$$
(4-29)

$$F_{20}^{\text{imp}}(\Delta R) \approx \frac{\sqrt{2k}}{2} (e^{2\alpha\Delta R} - 2e^{\alpha\Delta R} + 1) = \frac{\sqrt{2k}}{2} (e^{\alpha\Delta R} - 1)^2$$
(4-30)

であり、v=3のときは

$$F_{30}^{\text{quantum}}(x) \approx \frac{k\sqrt{k}}{\sqrt{6}} \left(e^{3\alpha x} - 3e^{2\alpha x} + 3e^{\alpha x} - 1\right) = \frac{k\sqrt{k}}{\sqrt{6}} \left(e^{\alpha x} - 1\right)^3 \tag{4-31}$$

$$F_{30}^{\text{sym}}(x) \approx \frac{1}{2k\sqrt{2k}} (k^3 e^{3\alpha x} - 3k^3 e^{2\alpha x} + 3k^2 e^{\alpha x} - k^3) = \frac{k\sqrt{k}}{2\sqrt{2}} (e^{\alpha x} - 1)^3$$
(4-32)

$$F_{30}^{\rm imp}(x) \approx \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{6k^2}} (k^3 e^{3\alpha x} - 3k^3 e^{2\alpha x} + 3k^3 e^{\alpha x} - k^3) = \frac{k\sqrt{k}}{\sqrt{6}} (e^{\alpha x} - 1)^3$$
(4-33)

である。量子論と $J^{imp}$ のものが完全に一致しており、 $J^{sym}$ も $(e^{\alpha\Delta R} - 1)^{v}$ の部分は共通であり、実際のkの値を代入するとその係数は量子論よりも10%程度小さな値となっている。このずれは $J^{sym}$ と量子論の遷移モーメントの大きさの違い(表 4-2)とよく一致し

ており、商関数を比較することで遷移モーメントの違いを理解することができた。

一般の**v**についての商関数の表式,及び近似式は次のようになる。量子論の場合,商 関数の解析的な表式は

$$F_{v0} \equiv \frac{\phi_{v}}{\phi_{0}} = \sqrt{(k - 2v - 1)v! \frac{\Gamma(k - 1)}{\Gamma(k - v)}} y^{-v} L_{v}^{2s}(y)$$

$$= \sqrt{\frac{(k - 2v - 1)}{v!} \frac{\Gamma(k - 1)}{\Gamma(k - v)}} \sum_{m=0}^{v} {v \choose m} (-1)^{m} \frac{\Gamma(k - v)}{\Gamma(k - 2v + m)} \left(\frac{e^{\alpha \Delta R}}{k}\right)^{v - m}$$
(4-34)

k が十分大きい時の漸近形は

$$F_{\upsilon 0} \cong \sqrt{\frac{k}{\upsilon!}} k^{\upsilon - 1} \sum_{m=0}^{\upsilon} {\binom{\upsilon}{m}} (-1)^m k^{\upsilon - m} {\left(\frac{e^{\alpha \Delta R}}{k}\right)}^{\upsilon - m} = \sqrt{\frac{k^{\upsilon}}{\upsilon!}} \sum_{m=0}^{\upsilon} {\binom{\upsilon}{m}} (-1)^m e^{(\upsilon - m)\alpha \Delta R}$$

$$= \sqrt{\frac{k^{\upsilon}}{\upsilon!}} (e^{\alpha \Delta R} - 1)^{\upsilon}$$

$$(4.35)$$

となる。次に、半古典論では商関数は $2\cos v\theta$ であり、よく知られているように $\cos v\theta$ は変数 $\cos \theta$ に対する Tchebycheff 多項式 $T_{n}$ [40]で表現される。

$$F_{\nu 0}^{\rm CP}(\cos\theta) = 2\cos\nu\theta = 2T_{\nu}(\cos\theta) \tag{4-36}$$

ただし、Tchebycheff 多項式をそのまま用いると式が繁雑になるため、以下では、最も 影響の大きいと考えられる最高次の係数のみを比較する。最高次の係数は、三項漸化式  $T_{v+1}(x) = 2xT_v(x) - T_{v-1}(x)$ から容易に得られ、 $2^{v-1}x^v$ である。従って商関数は

$$F_{\nu 0}^{\rm CP}(\cos\theta) \cong 2^{\nu} \cos^{\nu}\theta \tag{4-37}$$

と近似できる。 $\cos \theta$ については(4-10)から,

$$\cos\theta = \frac{1}{P} \{(1-P^2)e^{\alpha\Delta R} - 1\} = \sqrt{\frac{D_e}{E}} \{\left(1-\frac{E}{D_e}\right)e^{\alpha\Delta R} - 1\}$$
$$= \sqrt{\frac{\omega_e}{4\chi_e}} \frac{1}{J\omega_e - J^2\omega_e\chi_e} \{\left(1-\frac{4\chi_e(J\omega_e - J^2\omega_e\chi_e)}{\omega_e}\right)e^{\alpha\Delta R} - 1\}$$
$$= \frac{k}{2\sqrt{J(k-J)}} \{\left(\frac{k-2J}{k}\right)^2 e^{\alpha\Delta R} - 1\}$$
(4-38)

である。kが十分大きい時,  $\cos \theta$ はJを用いて,

$$\cos\theta \cong \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k}{J}}(e^{\alpha\Delta R} - 1) \tag{4-39}$$

と近似できる。従って、CP 近似での商関数の漸近形は

$$2T_{v}(\cos\theta) \cong \sqrt{\left(\frac{k}{J}\right)^{v}} \left(e^{\alpha\Delta R} - 1\right)^{v} \tag{4-40}$$

と書ける。この表式は量子論での近似式と共通の ( $e^{\alpha k}$  -1)<sup>v</sup> という項を持っており,  $J = J^{\text{sym}}$ のとき,その係数は $\sqrt{(2k/(v+1))^v}$  と量子論と異なる形になるが, $J = J^{\text{imp}}$ の ときの係数は $\sqrt{k^v/v!}$  と量子論と完全に一致する。このことから $J^{\text{imp}}$ の方が量子論に近 い商関数を与えることが出来,そのため遷移モーメントの精度が高いと考えられる。ま た,Shirts ら[68]は、kが十分大きいときの量子論と CP 近似での Morse ポテンシャル の場合の行列要素  $\langle v | \Delta R | 0 \rangle$ が一致する条件から作用 J を求めると  $J^{\text{imp}}$  であることを示 したが、これと同様のことを商関数でも行うことが出来る。すなわち、(4-35) =(4-40) 式からも  $J^{\text{imp}}$ が導かれる。これらは Morse ポテンシャルの場合の式を利用しているが、 上で行った  $k \to \infty$  という近似は調和近似になるような極限であるため、最初に Nacacche らが  $J^{\text{imp}}$ を決める際に行ったのとよく対応している。



|4-4 単丁論, CP 伝による  $D=1^{\sim}4$  の間関係

(水色の枠内は古典的に許容される領域)

# 4.1.4. I, 直線の傾き

この節では、 $\mathbf{I}_v$ 直線の傾きが半古典論においてどう表現されるのかをみていく。 半古典論においてもv=1の商関数の表式から、 $M_1 - M_2$ 直線の傾きは $\alpha/2$ であることが簡単にわかる。

すでに述べたように、UIC を満たすためには $\langle v | \Delta R^2 | 0 \rangle$ の $\langle v | \Delta R | 0 \rangle$ に対する比、すなわち $\mathbf{I}_v$ 直線の傾きがおよそ $-2/\alpha$ でありかつv依存性が小さい必要がある。これは $M_1 - M_2$ 直線の傾きが $\alpha/2$ であるためである。CP 近似においても商関数の表式から容易に $M_1 - M_2$ 直線の傾きは $\alpha/2$ であることがわかる。CP 近似での $\Delta R$ 、 $\Delta R^2$ の行列要素の表式は Shirts ら[68]により報告されている。

$$\langle v | \Delta R | 0 \rangle^{CP} = -\frac{1}{\alpha} \frac{(-a)^v}{v}$$
 (4-41)

$$\left\langle \upsilon \left| \Delta R^2 \right| 0 \right\rangle^{\text{CP}} = \frac{2(-a)^{\upsilon}}{\alpha^2 \upsilon} \left[ -\ln A + F_1(\upsilon) + \upsilon \sum_{l=1}^{\infty} \frac{a^{2l}}{l(l+\upsilon)} \right]$$
(4-42)

これを用いると、I, 直線の傾きは次のようになる。

$$\frac{\langle v | \Delta R^2 | 0 \rangle^{\text{CP}}}{\langle v | \Delta R | 0 \rangle^{\text{CP}}} = -\frac{2}{\alpha} \left[ -\ln A + v \sum_{l=1}^{\infty} \frac{a^{2l}}{l(l+v)} + \psi^{(0)}(v) + \psi^{(0)}(1) \right]$$
(4-43)

ここで、 a と A は次のように定義される。

$$a = \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1 - E/D_{\rm e}}}{1 + \sqrt{1 - E/D_{\rm e}}}} = \sqrt{\frac{J}{k - J}}, \quad A = \frac{1 + \sqrt{1 - E/D_{\rm e}}}{2(1 - E/D_{\rm e})} = \frac{k(k - J)}{(k - 2J)^2}$$
(4-44)

なお、 $\sqrt{1-E/D_e}$ の式変形は以下のように行った。

$$\sqrt{1 - \frac{E}{D_{\rm e}}} = \sqrt{1 - \frac{4\chi_{\rm e}}{\omega_{\rm e}}(J\omega_{\rm e} - J^2\omega_{\rm e}\chi_{\rm e})} = \sqrt{\left(1 - \frac{2J}{k}\right)^2} = 1 - \frac{2J}{k} (>0)$$
(4-45)

(4-43)式おいて、l≥2の寄与を数値計算で求めたところ1%以下と小さかったのでl=1のみを書き下すと、

$$\frac{\langle \boldsymbol{v} | \Delta \boldsymbol{R}^2 | \boldsymbol{0} \rangle^{\text{CP}}}{\langle \boldsymbol{v} | \Delta \boldsymbol{R} | \boldsymbol{0} \rangle^{\text{CP}}} \approx -\frac{2}{\alpha} \left[ \frac{\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{v}+1} \frac{J}{k-J} + \ln \frac{(k-2J)^2}{k-J} + \psi^{(0)}(\boldsymbol{v}) + \psi^{(0)}(1) - \ln k \right]$$
(4-46)

という表式が得られる。また、量子論での表式は(3-28)、(3-29)より次式で表される。

$$\frac{\langle v | \Delta R^2 | 0 \rangle^{qm}}{\langle v | \Delta R | 0 \rangle^{qm}} = -\frac{2}{\alpha} (\psi^{(0)}(v) - \psi^{(0)}(1) + \psi^{(0)}(k - v - 1) - \ln k)$$
(4-47)

これらを比較すると、 $\psi^{(0)}(v) + \psi^{(0)}(1) - \ln k$ の部分は共通であり、量子論では  $\psi^{(0)}(k-v-1)$ となっているのが半古典論では上式の第一項と第二項の和になっている ことが分かる。この違いを議論するために、このポリガンマ関数に次の Stirling の公式

$$\Gamma(z+1) \approx \sqrt{2\pi z} \left(\frac{z}{e}\right)^z$$
 (4-48)

を適用すると、次式のように初等関数のみで近似できる。

$$\psi^{(0)}(k-\upsilon-1) \approx \ln(k-\upsilon-1) - \frac{1}{2(k-\upsilon-1)}$$
 (4-49)

この近似は非常に正確で、酸、アルコールのkを代入して数値を計算したところ、v=1-6での誤差は0.01%以下であった。

この(4-49)式の近似は初等関数しか含まないという点において **J**<sup>sym</sup>, **J**<sup>imp</sup> の場合と同じであるが、具体的な表式はそれぞれ

$$\frac{v}{v+1}\frac{J^{\text{sym}}}{k-J^{\text{sym}}} + \ln\frac{(k-2J^{\text{sym}})^2}{k-J^{\text{sym}}} = \frac{v}{2k-v-1} + \ln\frac{2(k-v-1)^2}{2k-v-1}$$
(4-50)

$$\frac{v}{v+1}\frac{J^{\text{imp}}}{k-J^{\text{imp}}} + \ln\frac{(k-2J^{\text{imp}})^2}{k-J^{\text{imp}}} = \frac{v}{v+1}\frac{(v!)^{1/v}}{k-(v!)^{1/v}} + \ln\frac{(k-2(v!)^{1/v})^2}{k-(v!)^{1/v}}$$
(4-51)

であり、わずかに異なった形になる。(4-49)式はこれらと同じく初等関数のみで表現されているが、より正確な値を与える。このままの形では比較できないので数値計算を行って量子論とのずれを調べたところ、量子論の表式 $\psi^{(0)}(k-v-1)$ とのずれは $J^{sym}$ と $J^{imp}$ でそれぞれ 0.002-0.1%、0.002-0.9%と非常に小さかった。また、どちらも非常に正確であるが、この $I_v$ 直線の傾き関しては $J^{sym}$ の方が $J^{imp}$ よりも量子論に若干近い値を与えることが分かった。以上のように、半古典論は量子論に非常に近い、もしくは一致する結果を与えることは出来るが、すべての物理量に関して量子論と完全に一致するような作用Jの取り方は存在しない。もし、半古典論で出来る限り量子論に近い値を出したい場合には、求める物理量ごとに適切なJを選ぶことが必要である。
#### 4.2. Landau-Lifshitz (LL)近似

## 4.2.1. 理論

ここでは Medvedev によって構築された半古典論, Landau-Lifshitz (LL)近似[22, 61, 72,73,74]について述べる。量子論で説明した UIC 成立のメカニズムが半古典論の見方 においても重要であることを示す。Medvedev は遷移モーメントの大きさは PES の内 側, すなわち $\Delta R < 0$ の部分の寄与が重要で, DMF の違いはそれに比べると影響が小さ いと主張している。

ここでは LL 近似による遷移モーメントの導出を[73,74]に従って紹介する。振動状態  $\chi_n(R), \chi_n(R)$ (エネルギーはそれぞれ $\varepsilon_n, \varepsilon_n$ )間の遷移モーメントは

$$d_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_m(R) \mu(R) \chi_n(R) dR \qquad (4-52)$$

で表される。なお,

$$\Omega = (\varepsilon_n - \varepsilon_m)/\hbar > 0 \tag{4-53}$$

とする。

古典的極限, すなわち $\varepsilon_n$ が固定, かつ $\hbar \rightarrow \infty$ のとき, 遷移モーメントは以下の条件の違いにより異なる表現となる。

- ① n-mは任意の値  $(n-m \ge 0)$  で固定されており,  $m \rightarrow \infty$ の場合
- ② mが任意の固定値 ( $m \ge 0$ ) で $n m \rightarrow \infty$ の場合

まず、①の場合、 $\varepsilon_n \ge \varepsilon_m$ の平均エネルギーを $\varepsilon = (\varepsilon_n + \varepsilon_m)/2 \ge 0$ 、t = 0における初期条件を

$$R(0) = R_{\varepsilon}^{+} \tag{4-54}$$

と定義する。また、速度r。を用いて軌跡は次のようになる。

$$t(R) = \int_{R_{\varepsilon}^{+}}^{R} r_{\varepsilon}^{-1} dR$$
(4-55)

すると双極子モーメントをR(t)の関数 $\mu(R(t))$ として表現すると、周期 $2\pi/\omega_{e}$ の関数であるから、Fourier 展開で

$$\mu(R(t)) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \mu_k \exp[-ik\omega_{\varepsilon} t]$$
(4-56)

と書ける。対応原理より, (4-52)式は Fourier 係数を用いて

$$d_{m,m+k} \equiv d_k = \frac{\omega_{\varepsilon}}{2\pi} \int_{-\pi/\omega_{\varepsilon}}^{\pi/\omega_{\varepsilon}} \mu(R(t)) \exp[-ik\omega_{\varepsilon} t] dt$$
(4-57)

のようになる[22]。これは 4.1 節の(4-3)式と同様の式である。

次に、②の場合、(4-52)式は次のように表される。

$$d_{nn} = Q \exp[\operatorname{Re} \Phi(R_0)] \tag{4-58}$$

$$\Phi(R) = -\frac{i}{\hbar} \int_{R_m^+}^R p_m dR + \frac{i}{\hbar} \int_{R_n^+}^R p_n dR \qquad (4-59)$$

ここで、 $R_0$ は上半面でのポテンシャルの特異点  $(R \rightarrow R_0$ において $V(R) \rightarrow \infty$ 。Morse ポテンシャルの場合、 $R_0$ は $R = -\infty$ の点)であり、 $p_{m,n}$ および $R_{m,n}^+$ はそれぞれエネルギ ー $\varepsilon_{m,n}$ における運動量および右側の古典的回帰点である(なお、この表式において、 (4-58)式の指数部はポテンシャル関数V(R)にのみ依存し、Qは $V(R) と \mu(R)$ の両方に 依存する。 $m \rightarrow \infty$ の極限において、(4-58)式は(4-57)式の $n - m \rightarrow \infty$ の極限と一致する はずのものである)。

次に,より具体的な形で遷移モーメントの表式を,振動波動関数  $\chi_n(R)$ を次のように表現する。

$$\chi_n(R) = \chi_n^+(R) + \chi_n^-(R)$$
(4-60)

この振動波動関数は,2.7節のWKB法の部分で述べた古典運動が可能な領域での波動関数(2-74)式と古典運動が不可能な領域での波動関数(2-78)式を解析接続して得られるものであり複素数で定義される。解析接続する理由は,WKB波動関数が回帰点にお

いて発散することを避けるためである。 $\chi_n^+(R)$ は上半平面  $(\operatorname{Im} R \to +\infty)$  で,  $\chi_n^-(R)$ は 下半平面  $(\operatorname{Im} R \to -\infty)$  でそれぞれ減衰する関数である。これらは実軸上では互いに 複素共役であるため、(4-52)式は

$$d_{mn} = 2 \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_m(R) \mu(R) \chi_n^+(R) dR$$
(4-61)

のように書ける。次に積分区間 $L_q$ を実軸から上半面に変更する。古典的回帰点から十分に離れた点において、波動関数は規格化された半古典的表現に置き換えることができる。このとき、(4-58)式は

$$Q = C_m C_n (\omega_m \omega_n)^{1/2} \pi^{-1} \operatorname{Re} \{ Z \exp[i \operatorname{Im} \Phi(R_0)] \}$$
(4-62)

$$C_m = (2\pi)^{1/4} (m!)^{-1/2} \exp\left\{\frac{1}{2}(m+\frac{1}{2})\left[\ln(m+\frac{1}{2})-1\right]\right\}$$
(4-63)

$$Z = \int_{L_R} \mu(R) (r_m r_n)^{-1/2} \exp[\Phi(R) - \Phi(R_0)] dR$$
(4-64)

のようになる。ここで、 $\omega_{n,m}$ 、 $r_{n,m}$ はそれぞれ振動準位m、nにおける振動数、速度で ある。 $C_{m,n}$ は規格化定数の一部であり、m、n依存性が小さく 1 に近い値である。ま た、 $L_R$ は実軸から上半平面への積分経路である。(4-64)式の積分計算の際、 $\Phi'(R_0)=0$ であることから、 $R_0$ を定常位相として計算する方法が考えられる。定常位相近似にお いてこの積分は、被積分関数の位相がある定常点を中心に緩やかに変化する領域の積分 で与えられる。しかし、 $R_0$ の影響範囲が任意に大きな値であるため一般には定常位相 の方法を適用できず、(4-64)式の積分は数値積分するほかないが、数値計算が出来ると すれば(4-52)式を直接計算すればよい、ということになってしまう。

そこで(4-64)式の計算のため、平均エネルギー $\varepsilon$ を導入する。上記の①の場合において は $(\varepsilon_n - \varepsilon_m)/\varepsilon_m << 1$ であるため、この方法が有効である。一方、②の場合においては、 (4-64)式の積分のうち、指数関数の部分は $R_0(=-\infty)$ においてはほぼ一定であるため、 この積分の収束性は、 $(r_m r_n)^{1/2}$ の部分が減衰することにより保障される(ただし、 $\mu(R)$ がそれほど速く大きくならないことも必要)。この積分は $R_0$ が指数部の分岐点である と同時に $(r_m r_n)^{1/2}$ の分岐点であるため、鞍点法を用いることが出来ないが、定常位相近 似は適用することが出来る。ここで、

$$p_n - p_m = 2(\varepsilon_n - \varepsilon_m) / (r_n + r_m) \approx \hbar \Omega / r_{\varepsilon}$$
(4-65)

であり、これと(4-59)式から

$$\Phi(R) - \Phi(R_0) = i\Omega[t(R) - t(R_0)]$$
(4-66)

を得る。ここで、t(R)は(4-55)式で定義されている。これを(4-64)式に代入し、 $r_m = r_n = r_{\varepsilon}$ とし、さらに(4-55)式に従い $R \rightarrow t$ の変数変換を行うと

$$Z = \int_{L_t} \mu(R(t)) \exp[i\Omega(t - t_0)]dt \qquad (4-67)$$

となる。

Morse ポテンシャルの場合のZの表式の導出を以下に示す。定常位相近似を用いる  $点 t_0$ の付近において、V(R)は $\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_n$ と比べて非常に大きな値であるから、 $\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_n$ の平 均値エネルギー $\varepsilon = (\varepsilon_n + \varepsilon_0)/2$ に対応する速度 $r_s$ は

$$r_{\varepsilon} \propto \sqrt{V(R)}$$
 (4-68)

である。従って, (4-55)式より $t_0$ はR(t)の分岐点である。次に, 切断を以下のように行う。

$$\operatorname{Re}(t-t_0) = 0 \tag{4-69}$$

$$\operatorname{Im}(t - t_0) \equiv \eta \ge 0 \tag{4-70}$$

さらに、積分経路 $L_t$ を切断に沿って左側を $t_0$ に向かって上昇し、右側を下降する経路と する。 $R_d$ 、 $R_a$ をそれぞれ下降、上昇する積分経路の座標R(t)とすると、Zは

$$Z = i \int_0^\infty \left[ \mu(R_d) - \mu(R_a) \right] e^{-\Omega \eta} d\eta$$
(4-71)

となる。積分経路 $L_R$ は、 $R_0 \rightarrow -\infty$ から始まるため、変数変換後の積分経路 $L_t$ は $t_0$ から 始まる必要がある。従って、下降する経路の寄与のみを考慮し、結局、被積分関数の初 項のみが残り、次式のようになる。

$$Z = i \int_0^\infty \mu(R_d) e^{-\Omega \eta} d\eta \tag{4-72}$$

ここで、座標の無次元化のための変数変換を行う。 $V(x_d)$ を以下のように定義する。

$$V(x_d) = \mu(x_d/\alpha) \tag{4-73}$$

さらに、 $z = -i\omega(t - t_0) = \omega\eta$ と置くと、Zは次式になる。

$$Z = \frac{i}{\omega} \int_0^\infty V(x_d) e^{-yz} dz \tag{4-74}$$

ここで, x<sub>d</sub>は(4-55)より,

$$x_{d} = i\pi + \ln\{[\cosh(lz) + l\sinh(lz) - 1]/l^{2}\}$$
(4-75)

$$l = \omega_{\varepsilon} / \omega = (1 - \varepsilon / D_{e})^{1/2}$$
(4-76)

である。

また, (4-58)式の指数部については,  $\exp(-\kappa_{mn})$ と置くことにすると(すなわち  $d_{mn} = Q \exp(-\kappa_{mn})$ ), Morse ポテンシャルの場合,  $\kappa_{mn}$ は次式のように書ける。

$$\kappa_{mn} = (2\chi_{\rm e})^{-1} [A(l_n) - A(l_m)]$$
(4-77)

$$A(l_n) = \frac{1+l_n}{2} \ln \frac{2}{1+l_n} + \frac{1-l_n}{2} \ln \frac{2}{1-l_n}$$
(4-78)

$$l_n = \omega_n / \omega = (1 - \varepsilon_n / D_e)^{1/2} = 1 - \chi_e(2n + 1)$$
(4-79)

#### 4.2.2. 計算結果

線形の DMF に対する解析的な行列要素の表式は導出されている[26]が,  $\Delta R^n (n \ge 2)$ を含む場合に関しては報告されていない。そのため,積分の計算は Mathematica を用 いて数値的に行った。結果を表 4-3 に示す。この結果は量子論と誤差 3%以下で非常に よく一致している。Medvedev の考え方では UIC の解釈は, DMF の違いは PES の違 いほど影響を与えないため、PES がほぼ共通である酸、アルコールの OH 伸縮振動の 倍音吸収強度はほぼ同じになる、と解釈されることになる[73]。しかし、UIC のような 小さな物理量の分子依存性について注目する場合には、この議論は不十分である。次節 では、これとは別の議論で半古典論における UIC の解釈について述べる。

υ	TB	ME	AA	NA
1	2.55E-02	4.47E-02	6.63E-02	9.17E-02
2	1.09E-02	1.31E-02	1.29E-02	1.35E-02
3	2.42E-03	2.82E-03	2.61E-03	2.67E-03
4	5.74E-04	6.57E-04	6.09E-04	6.56E-04
5	1.56E-04	1.76E-04	1.67E-04	1.92E-04
6	4.97E-05	5.45E-05	5.40E-05	6.53E-05

表 4-3 LL 近似による ROH の遷移モーメントの計算結果

#### 4.2.3. 考察

Medvedevの主張の通り、倍音吸収強度へのPESとDMFの感度を比較する場合、 PES はその形状をわずかに変化させただけでも倍音吸収強度のオーダーが変化するの に対し、DMF の変化は高々2、3倍程度の影響しかない。このことは、一見、PES が ほぼ同じであれば、倍音吸収強度は置換基依存性をほとんど示さないという UIC 理由 説明出来ているようにも見える。しかし、倍音吸収強度の比が2倍以内に収まるために は3章で述べたようなDMF自身の性質も重要となってくる。これは、LL 近似におい ても同様である。このことを示すためにQの置換基依存性について考える。

まず、 $Q \epsilon \Delta R = 0$ の周りで多項式展開する。これは DMF の展開係数 $M_n$ を用いて

$$Q = M_1 Q^{(1)} + M_2 Q^{(2)} + M_3 Q^{(3)} + \dots$$
(4-80)

と書ける。ここで、 $Q^{(n)}$ はQのn階微分であり $Q^{(0)} = 0$ である。 $Q^{(n)}$ は PES だけに依存する量なので、置換基依存性は小さいと見なせる。さらに、両辺に $\exp(-\kappa_{v0})$ を掛けると、LL 近似における遷移モーメントを次のように表現できる。

$$\langle v | \mu | 0 \rangle^{\text{LL}} = Q \exp(-\kappa_{v0}) = \sum_{n=1} M_n Q^{(n)} \exp(-\kappa_{v0})$$
 (4-81)

 $Q^{(n)} \exp(-\kappa_{v0})$ は量子論の $\langle v | \Delta R^n | 0 \rangle$ に対応し,  $M_n Q^{(n)} \exp(-\kappa_{v0})$ を棒グラフで示した ものは図 3-5 とほぼ同じになった。従って、半古典論においても UIC の説明は量子論 と変わらず、成立には $M_1$ ,  $M_2$ 間の相関が重要である。もし式が一次の項しか含まな かったとすると、Qの置換基依存性は倍音においても大きいままで UIC は成立しなく なる。



図 4-5 LL 近似による遷移モーメントを多項式展開したときの1次~4次成分の寄与

さらに,詳細な式を用いて,Medvedevの方法(LL 近似)の精度について考える。 なお,以下に示す計算結果ははすべてメタノールのものである。

Medvedevの方法ではMorse ポテンシャルの場合の $\Delta R$ の行列要素は解析的に求められており、以下のように表される[26]。

$$\left\langle m \left| \Delta R \right| n \right\rangle^{\mathrm{LL}} = (-1)^{n-m-1} C_m C_n (\omega_m \omega_n)^{1/2} (\omega_{\mathrm{e}} y)^{-1} \exp[-\kappa_{mn}]$$
(4-82)

ここで、 $y = (\varepsilon_n - \varepsilon_m)/\hbar\omega_e$ , である。また、 $\exp[-\kappa_{nn}]$ は 0→vの遷移では、

$$\exp\left[-\kappa_{v0}\right] = \left[\frac{\sqrt{2}(v+1/2)^{v+1/2}(k-v-1/2)^{k-v-1/2}}{(k-1/2)^{k-1/2}}\right]^{1/2}$$
(4-83)

である。これより、 $C_v C_0 \exp[-\kappa_{v0}]$ は

$$C_{v}C_{0}\exp[-\kappa_{v0}] = \left[\frac{2\pi(v+1/2)^{2v+1}(k-v-1/2)^{k-v-1/2}}{e^{v+1}v!(k-1/2)^{k-1/2}}\right]^{1/2}$$
(4-84)

となる。遷移モーメントを量子論の値で割った比はv=1~6において、左から順に、

#### (1.028, 1.017, 1.012, 1.009, 1.008, 1.007)

であり,表 4-2 の値と良く対応する。この Medvedev の方法で $C_n = C_m = 1$ とすると Nikitin の ISC (Improved Semiclassical)法に等しいことが分かっている[27]。この場 合(Nikitin の ISC)と量子論との比は $v=1\sim 6$ においてそれぞれ

(0.978, 0.972, 0.970, 0.969, 0.968, 0.968)

となる。また、 $C_v$ の具体的な数値は $v=1\sim 6$ においてそれぞれ、

(1.037, 1.014, 1.008, 1.006, 1.005, 1.004, 1.003)

と、1に近い値であり、 $C_v C_0$ はv=1~6で

(1.051, 1.045, 1.043, 1.042, 1.041, 1.040)

である。

一方、量子論の場合の行列要素の表式は次式で表される。

$$\left\langle m \left| \Delta R \right| n \right\rangle = (-1)^{n-m-1} (\omega_n \omega_m)^{1/2} (\omega_e y)^{-1} \left[ \frac{n! \Gamma(k-n)}{m! \Gamma(k-m)} \right]^{1/2}$$
(4-85)

この表式から、LL 近似の $C_n C_m \exp[-\kappa_{mn}]$ に対応する部分は $[n!\Gamma(k-n)/m!\Gamma(k-m)]^{1/2}$ であることがわかる。 $0 \rightarrow v$ の遷移において、この部分の  $\Gamma$  関数に Stirling の近似 ( $\Gamma(z+1) \approx \sqrt{2\pi z} (z/e)^z$ )を適用すると

$$\left[\frac{\upsilon!\Gamma(k-\upsilon)}{\Gamma(k)}\right]^{1/2} \approx \left[\frac{\upsilon!e^{\upsilon}(k-\upsilon-1)^{k-\upsilon-1/2}}{(k-1)^{k-1/2}}\right]^{1/2}$$
(4-86)

である。この表式を用いた場合、正確な値との比はv=1~6においてそれぞれ、

(0.99997, 0.99995, 0.99992, 0.99989, 0.99985, 0.99982)

と、Medvedev の方法よりもさらに正確である。これはkの値が十分大きいためと考 えられる。次にv!にも Stirling の近似を適用すると

$$\left[\frac{\upsilon! e^{\upsilon} (k-\upsilon-1)^{k-\upsilon-1/2}}{(k-1)^{k-1/2}}\right]^{1/2} \approx \left[\frac{\sqrt{2\pi}\upsilon^{\upsilon+1/2} (k-\upsilon-1)^{k-\upsilon-1/2}}{(k-1)^{k-1/2}}\right]^{1/2}$$
(4-87)

と、LL 近似の $\exp[-\kappa_{mn}]$ にかなり近い形になる。これを量子論の正確な式で割った比 は $v=1\sim6$ においてそれぞれ、

#### (0.960, 0.979, 0.986, 0.990, 0.992, 0.993)

である。小さいvでのずれは Stirling の近似によるものである。これは ( $C_n$ を含めた) Medvedev の方法と同程度の精度になっている。

Morse potential については量子論, CP 近似, LL 近似などの各計算手法で,  $< v | \Delta R^n | 0 >$ の行列要素が解析的に,あるいは,近似的に分かっているので,それらを 比較することで,各分子の遷移モーメントがどの程度の近似度で表現されているのかを 判断することができる。

遷移モーメントの値について CP 近似または LL 近似と量子論との比に①置換基依存 性がほとんど無いことと、②6 次の DMF を用いたにも関わらず、Medvedev が示した 単純な  $\Delta R$  の行列要素の比とほぼ同じ比になる理由について考える。

例えば、量子論とLL近似の各行列要素の間に、

$$\frac{\left\langle \phi_{v} \left| \Delta R^{2} \right| \phi_{0} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \Delta R \right| \phi_{0} \right\rangle} = \frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \Delta R^{2} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \Delta R \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}, \quad \frac{\left\langle \phi_{v} \left| \Delta R^{3} \right| \phi_{0} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \Delta R \right| \phi_{0} \right\rangle} = \frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \Delta R^{3} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \Delta R \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}, \quad \cdots$$

$$(4-88)$$

が近似的にでも成立しているときは、次式が成立する。

$$\frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \Delta R \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \Delta R \right| \phi_{0} \right\rangle} = \frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \Delta R^{2} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \Delta R^{2} \right| \phi_{0} \right\rangle} = \frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \Delta R^{3} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \Delta R^{3} \right| \phi_{0} \right\rangle} = \cdots$$
(4-89)

上式の各分数表式の分母分子に、それぞれ特定の分子の $M_1, M_2, M_3, \dots$ を掛けることにより、

$$\frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \boldsymbol{M}_{1} \Delta \boldsymbol{R} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \boldsymbol{M}_{1} \Delta \boldsymbol{R} \right| \phi_{0} \right\rangle} = \frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \boldsymbol{M}_{2} \Delta \boldsymbol{R}^{2} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \boldsymbol{M}_{2} \Delta \boldsymbol{R}^{2} \right| \phi_{0} \right\rangle} = \frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \boldsymbol{M}_{3} \Delta \boldsymbol{R}^{3} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \boldsymbol{M}_{3} \Delta \boldsymbol{R}^{3} \right| \phi_{0} \right\rangle} = \cdots$$
(4-90)

したがって上式の比は, 次式のようにそれぞれの計算手法によって計算した遷移モーメ ントの比に等しい。

$$\frac{d_{v}^{\mathrm{LL}}}{d_{v0}} = \frac{\left\langle \phi_{v}^{\mathrm{LL}} \left| \sum_{n=1}^{n} M_{n} \Delta R^{n} \right| \phi_{0}^{\mathrm{LL}} \right\rangle}{\left\langle \phi_{v} \left| \sum_{n=1}^{n} M_{n} \Delta R^{n} \right| \phi_{0} \right\rangle}$$
(4-91)

また、この比は $M_1, M_2, M_3, \dots$ の具体的な値には依存しないため、置換基依存性は現れないことになる。逆に、LL 近似で求めた遷移モーメントの比(4-91)式が、分子依存性を示さないことは、(4-89)式が高い精度で成立していることを示している。高次の $\langle \phi_n | \Delta R^n | \phi_n \rangle$ の絶対値は小さくなるので、これらの誤差には比較的鈍感になると考えられる。

#### 4.3. Uniform WKB 法

### 4.3.1. 理論

通常の WKB では,波動関数が古典的回帰点で発散する問題がある。古典的回帰点の 周りおよび離れた領域で一様(uniform)に波動関数を定義できるよう考案されたのが uniform WKB 法であり,初めに 1937 年に Langer[75]によって提案された後,1953 年に Miller, Good ら[23,24]によって拡張された。また,この uniform WKB 法と区別 する際,通常の WKB は primitive WKB 法と呼ばれる。以下に uniform WKB 近似に おける波動関数の表式について述べる。

**Uniform WKB** 近似においては,1次元の線形ポテンシャルの下での Schrödinger 方 程式

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi\right)\Psi = 0 \tag{4-92}$$

の解が Airy 関数[22]を用いて次式で与えられることを利用する。

$$\Psi(\xi) = \operatorname{Ai}(-\xi) \tag{4-93}$$

Airy 関数は図 4-6 に示すように、z>0では指数関数的に減衰し、z<0ではzが小さくなるほど激しく振動し、その振幅は小さくなるような関数である。なお、Airy 関数は初等関数を用いて次の積分で定義される[40]。

$$\operatorname{Ai}(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos\left[\frac{t^3}{3} + zt\right] dt \tag{4-94}$$

また,漸近形もよく知られており[40],z > 0側, すなわち $z \rightarrow \infty$ における漸近形は次 式で表わされる。

Ai(z) 
$$\approx \frac{1}{2\sqrt{\pi}z^{1/4}} \exp\left[-\frac{2}{3}z^{3/2}\right]$$
 (4-95)

さらに、z < 0側の漸近形、すなわち $z \rightarrow -\infty$ においては

Ai(-z) 
$$\approx \frac{1}{\sqrt{\pi}z^{1/4}} \sin\left[\frac{2}{3}z^{3/2} + \frac{1}{4}\pi\right]$$
 (4.96)

となる。



図 4-6 Airy 関数 Ai(z)

次に,井戸型ポテンシャルの場合の二つの回帰点をそれぞれ $x_1$ , $x_2$ とし,それぞれ の点の近傍でポテンシャルが線形であるとみなす。このとき $x_1$ , $x_2$ 近傍での波動関数 は次のように書ける[24]。

$$\psi_1(x) = [w_1(x)]^{1/6} [k(x)]^{-1/2} \operatorname{Ai}\{-[\frac{3}{2}w_1(x)]^{2/3}\}$$
(4-97)

$$\psi_2(x) = (-1)^n [w_2(x)]^{1/6} [k(x)]^{-1/2} \operatorname{Ai}\{-[\frac{3}{2}w_2(x)]^{2/3}\}$$
(4-98)

ここで、 $k^2(x) = p^2(x)/\hbar^2 = 2m[E - V(x)]/\hbar^2$ であり、 $x_1$ 、 $x_2$ 近傍での local な波数である。 $w_1(x)$ 、 $w_2(x)$ はそれぞれ次式で定義されている。

$$w_1(x) = \int_{x_1}^x k(x')dx'$$
(4-99)

$$w_2(x) = \int_x^{x_2} k(x') dx'$$
(4-100)

ところで、Airy 関数の漸近形は、(4-95)式、(4-96)式で表わされるので、(4-97)式の uniform WKB 波動関数の漸近形は、

$$\psi_{app} \approx \pi^{1/2} k^{-1/2}(x) \sin(\int_{x_0}^x k(x) dx + \frac{\pi}{4})$$

$$\approx \frac{1}{2} \pi^{1/2} |k^{-1/2}(x)| \exp[-\int_x^{x_0} |k(x)| dx]$$
(4-101)

と表される。これは 2.7 節で述べた primitive な WKB 波動関数と一致する。

Airy 関数はあくまで片側だけの線形ポテンシャルの場合の解であるため、井戸型の ポテンシャルの波動関数をつくるためには、ポテンシャルの内側と外側を表現する関数 を接続する必要がある。本研究では、この二つの関数が $\Delta R = 0$ で関数値と一次微分が 一致するように、すなわち、

$$\psi_1(x_0) = \psi_2(x_0) \tag{4-102}$$

$$\psi_1'(x_0) = \psi_2'(x_0) \tag{4-103}$$

が成り立つようにエネルギーを Morse 振動子の固有値からわずかに変化させた。さら に、Medvedev の手法と異なり、uniform WKB はそのままでは規格直交化されていな いため、規格化を行った後、v=0-7の波動関数を用いて対称直交化法[76]を用いて、 最後に遷移モーメントを計算した。

#### 4.3.2. 結果·考察

ここでは uniform WKB 法を用いた遷移モーメントの計算結果(表 4-1,表 4-2)に ついて述べる。通常のWKB 法では古典的回帰点において波動関数は発散するが, uniform WKB 法では Airy 関数を用いることでこの問題を回避できる。Airy 関数は1 次元の線形のポテンシャルを持つ Schrödinger 方程式の正確な解であり,古典的回帰点 でも発散しない。一方, uniform WKB 波動関数は量子論や CP 近似のように波動関数 の一価性,連続性,そして直交性は満たされない。そこで,ここでは,Miller が行った ようにこれらを満たすようなエネルギーを求めた。具体的には, $\Delta R = 0$ の点において, 二つの Airy 関数の関数値,及び一次微分が一致するようなエネルギーを求め波動関数 を得た。この波動関数を用いて計算した遷移モーメントの平均値を表に示す。 $v=0\sim3$ では $J^{sym} \ge J^{inp}$ の中間程度の精度となっているが、vが大きくなると $J^{sym}$ よりも精度 が悪くなる。これは波動関数が直交性を満たしていないためと考えられたので、 v=0-7までの波動関数を用いて対称直交化を行い、再び遷移モーメントを計算した。 その結果すべてのvにおいて値が改善され、 $v=0\sim6$ において $J^{sym} \ge J^{inp}$ の間の値と なった。標準偏差についてみると直交化によって改善したものの他の方法と比べるとか なり大きい。

## 5. 結論

第3章では,酸やアルコールの OH 伸縮振動,及び混成の異なる CH 伸縮振動を対象 とし,UIC が成立するメカニズムを明らかにするため,遷移モーメントを核間距離の変 位 ΔR の多項式で展開し,各次数の寄与を調べた。その結果,以下の二つの性質が重要 であることが分かった。

①基音では $\langle 1 | \Delta R | 0 \rangle$  が $\langle 1 | \Delta R^n | 0 \rangle$  ( $n \ge 2$ )に比べて非常に大きいため、1 次の寄与が主成分となり、分子依存性に強く反映される。

②倍音では $\langle v | \Delta R^2 | 0 \rangle$ が $\langle v | \Delta R | 0 \rangle$ と同程度の大きさ、かつ逆符号になるため、2 次の 寄与が1 次の寄与の分子依存性を打ち消す方向に働き、遷移モーメントの分子依存性が 小さくなる。

上記の性質は、言い替えると、UICの成立は、置換基依存性の強い DMF 自身の性質 (すなわち XH 結合の電気的非調和性)と置換基依存性の小さい XH 結合の機械的非調 和性に起因している。

また、 $M_1$ 、 $M_2$ の物理的解釈については、簡単な点電荷モデルによる考察から、 $M_1$ 、 $M_2$ の間の直線関係は、(1)置換基の電子求引性が強いほど平衡位置での XH の分極が強 というよく知られた性質に加え、(2)結合距離を伸ばした際に H 原子が中性の原子に近 づくことに起因する原子 X から H 原子への電子の移動が起こりにくくなる、という性 質を反映したものであると解釈した。

次に、UIC の成立条件について、より明確に数学的に表現するため、新たに、2 次元 平面(あるいは3 次元空間)内での各分子の有効方向の 1-D DMF の展開係数 $M_1$ ,  $M_2$ (及び $M_3$ )が作るベクトルと行列要素 $\langle v | \Delta R | 0 \rangle$ ,  $\langle v | \Delta R^2 | 0 \rangle$  (及び $\langle v | \Delta R^3 | 0 \rangle$ )を成 分とするベクトル(I,直線)の関係という見方を導入した。この場合の UIC の成立条 件は、各分子の $(M_1, M_2)$ (または $(M_1, M_2, M_3)$ )が作る直線 $(M_n$ 直線)は平面上(または3次元空間内)でほぼ一つの直線に乗り、 $\mathbf{I}_v$ 直線と直交するという条件で表され、実際に数値計算結果でもそのことが確認できた。

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。具体的に は、 $M_n$ 直線の傾きは Morse パラメータを用いて表現でき、2 次元の場合 $\alpha/2$ であり、  $\mathbf{I}_n(v \ge 2)$ 直線とほぼ直交することを示した。

Morse 関数の解析的固有関数を用いた議論は古くからあるが、本研究では、これまで 注目されず、一見無関係のように見える Morse 関数と DMF 自身が持つ性質との関係を 初めて明らかにした。これにより、吸収強度の物理的解釈を行う上での Morse 関数の有 用性がより強く示され、この分野の新たな研究への応用が期待できる。本研究の過程で 構築された  $M_n$  直線と  $I_v$  直線の関係から遷移モーメントの違いを議論するという解析 手法を用いれば、吸収強度の違いを容易に理解することが出来、実際にこれまで原因が 不明確だった他の問題(①遷移モーメントへの電子相関の寄与、②遷移モーメントが振 動量子数 v の増加とともに単調減少しないという accidental cancellation あるいは intensity anomaly) に適用して物理的な解釈を示した。

第 4 章では 3 種類の半古典的近似, Correspondence-Principle (CP)近似, Landau-Lifshitz (LL)法, uniform WKB 近似を用いて酸, アルコールの OH 伸縮振動 の遷移モーメントを計算し, それぞれの計算精度を量子論に対して比較検討した。その 結果, いずれの方法も量子論を使って求めた場合の遷移モーメントの絶対値, 及び置換 基依存性をよく再現でき, 特に, 作用として *J*<sup>imp</sup>を用いた場合の CP 近似, および LL 近似は非常に高い精度であることが分かった。

また, CP 近似においては 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。 しかし, 『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。

LL 近似を用いた場合の UIC の解釈について, Medvedev が主張したようなポテンシ ャル関数の方が DMF よりも吸収強度への感度が高く, ポテンシャル関数がほぼ等しい ため UIC が成り立つという説明では不十分であり,3章で示した DMF 自身の性質の性 質が必要になることを示した。

本研究の成果を発展させた今後の展望について,本研究で構築された遷移モーメントの分子依存性の解析手法を別の系に適用することが考えられる。例えば,ポテンシャルが異なる様々な二原子分子で,どこまで*M*<sub>n</sub>直線と**I**<sub>v</sub>直線の直交性が保たれるのか,あるいは DMF とポテンシャル関数の間のより一般的な関係を明らかに出来る。また,伸縮振動以外に変角振動についても同様の解析を行うことで,振動に伴う分子内の電荷分布の変化とその分子依存性について新しい知見が得られれば,赤外吸収スペクトルからより多くの情報を抽出することにも繋がる。

## 謝辞

本研究は,著者が慶應義塾大学大学院 理工学研究科 後期博士課程在学中に,同大 学理工学部 藪下 聡教授の指導のもとに行ったものである。同教授より賜ったご指導 とご鞭撻に対して厚く御礼申し上げます。

本論文の審査に際しましては、ご多忙にもかかわらず副査の労をお執りいただいた、 慶應義塾大学理工学部 佐々田 博之教授、同 中嶋 敦 教授、同 近藤 寛教授、 同 畑山 明聖教授に深く感謝申し上げます。

日頃より研究と日常生活における多大なるご協力とご支援をいただきました藪下研究室の皆様には深く感謝致します。

最後に、私の研究生活を支えてくれた友人と家族に感謝致します。

# 引用文献

<sup>1</sup> Atkins, P. W. Molecular Quantum Mechanics, 3rd ed. (Oxford University, Oxford, 1997).

2 尾崎幸洋,河田聡:近赤外分光法(学会出版センター,1996).

<sup>3</sup> Ito M. Structures of water at electrified interfaces: microscopic understanding of electrode potential in electric double layers on electrode surfaces. *Surf. Sci. Report*, **2008**, *63*, 329.

<sup>4</sup> Child, M. S.; Halonen, L. Overtone frequencies and intensities in the local mode picture. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 1.

<sup>5</sup> Quack, M. Spectra and dynamics of coupled vibrations in polyatomic molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 839.

<sup>6</sup> Halonen, L. Local mode vibrations in polyatomic molecules. *Adv. Chem. Phys.* **1998**, *104*, 41.

<sup>7</sup> Vaida, V.; Feierabend, K. J.; Rontu, N.; Takahashi, K. Sunlight-initiated photochemistry: excited vibrational states of atmospheric chromophores. *Int. J. Photoenergy.* 2008, 138091.

<sup>8</sup> Medvedev, E. S. Intensity distributions in molecular overtone vibrational spectra. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 173.

9 高橋開人,慶應義塾大学理工学部化学科,卒業論文,1999.

10 坪村宏, 化学, 1982, 37, 120.

<sup>11</sup> Morse, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57.

<sup>12</sup> Burberry, M. S.; Albrecht, A. C.; Swofford, R. L. Local mode overtone intensities of C-H stretching modes in alkanes and methyl substituted benzenes. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 5522.

<sup>13</sup> Burberry, M. S.; Albrecht, A. C. Comments on the concept of universal intensities in local mode theory. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4768.

<sup>14</sup> Lange, K. R.; Wells, N. P.; Plegge, K. S.; Phillips, J. A. Integrated intensities of O-H stretching bands: Fundamentals and overtones in vapor-phase alcohols and acids. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3481.

<sup>15</sup> Takahashi, K.; Sugawara, M.; Yabushita, S. Theoretical analysis on the fundamental and overtone OH stretching spectra of several simple acids and alcohols. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11092.

16 松下和敏, 慶應義塾大学理工学部化学科, 卒業論文. 2008.

<sup>17</sup> Takahashi, K.; Sugawara, M.; Yabushita, S. Effective one-dimensional dipole

moment function for the OH stretching overtone spectra of simple acids and alcohols. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 4242.

<sup>18</sup> Trischka, J.; Salwen, H. Dipole moment function of diatomic molecules. J. Chem. Phys. 1959, 31, 218.

<sup>19</sup> Cashion, K. A. Method for calculating vibrational transition probabilities. *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *10*, 182.

<sup>20</sup> Bohr, N. Niels Bohr Collected Works, Vol. 3: The Correspondence Principle (1918-1923), J. R. Nielsen (ed.). (Amsterdam, North-Holland Publishing, 1976)

<sup>21</sup> Wardlaw, D. M.; Noid, D. W.; Marcus, R. A. Semiclassical and quantum vibrational intensities. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 536.

<sup>22</sup> Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory, 3<sup>rd</sup> ed. (Pergamon, Oxford, 1977).

<sup>23</sup> Miller, S. C., Good, Jr., R. H. A WKB-type approximation to the schrödinger equation. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 174.

<sup>24</sup> Miller, W. H. Uniform semiclassical approximations for elastic scattering and eigenvalue problems. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 464.

<sup>25</sup> Lehmann, K. K. and Smith, A. M. Where does overtone intensity come from? J. Chem. Phys. 1990, 93, 6140.

<sup>26</sup> Medvedev, E. S. Determination of a new molecular constant from overtone vibrational spectra. *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, *114*, 1.

<sup>27</sup> Nikitin, E. E., Noda, C., and Zare, R. N. On the quasi-classical calculation of fundamental and overtone intensities. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 46.

<sup>28</sup> Nikitin, E. E.; Pitaevskii, L. P. Calculation of the Landau quasiclassical exponent from the Fourier components of classical functions. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 695.

<sup>29</sup> Birge, R. T.; Sponer, H. The heat of dissociation of non-polar molecules. *Phys. Rev.*, **1926**, *28*, 259.

<sup>30</sup> Siebrand, W.; Williams, D. F. Radiationless transitions in polyatomic molecules.
III. Anharmonicity, isotope effects, and singlet-to-ground-state transitions in aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 1860.

<sup>31</sup> Swofford, R. L.; Long, M. E.; Albrecht, A. C. C-H vibrational states of benzene, naphthalene, and anthracene in the visible region by thermal lensing spectroscopy and the local mode model, *J. Chem. Phys.* **1976**. *65*, 179.

<sup>32</sup> Henry, B. R. Use of local modes in the description of highly vibrationally excited molecules. *Acc. Chem. Res.*,**1977**, *10*, 207.

<sup>33</sup> Burberry, M. S.; Morrell, J. A.; Albrecht, A. C.; Swofford, R. L. Local mode overtone intensities of C-H stretching modes in alkanes and methyl substituted benzenes. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *70*, 5522.

<sup>34</sup> Mortensen, O. S.; Henry, B. R.; Mohammadi, M. A. The effects of symmetry within the local mode picture: a reanalysis of the overtone spectra of the dihalomethanes. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 4800.

<sup>35</sup> Mecke, R. Z. Dipole moment and chemical bonding. *Electrochem.* 1950, 54, 38.

<sup>36</sup> Buldakov, M. A.; Cherepanov, V. N. The semiempirical dipole moment functions of the molecules HX (X = F, Cl, Br, I, O), CO and NO. *Mol. Opt. Phys.* **2004**, *37*, 3973.

<sup>37</sup> Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. Molecular vibrations: The theory of infrared and raman vibrational spectra, Courier Dover Publications(1955).

<sup>38</sup> Gross, A.; Levine, R. D. Spectroscopic characterization of collision-induced electronic deformation energy using sum rules. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4283.

<sup>39</sup> Eyring, H.; Walter, J.; Kimball, G.E. Quantum Chemistry, John Wiley and Sons, Inc, New York (1944)

<sup>40</sup> Abramovitz, M.; Stegun, I.A. (*Editors*). Handbook of mathematical functions.
10th printing. National Bureau of Standards, Washington, D.C. 1972.

<sup>41</sup> McCullough, E. A., Jr; Wyatt, R. E. Dynamics of the collinear H+ H<sub>2</sub> reaction. I. probability density and flux. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3578.

<sup>42</sup> Cerjan, C.; Kulander K. Efficient time propagation for finite-difference representations of the time-dependent Schrödinger equation. C. *Comput. Phys. Commun.* 1991, *63*, 529.

<sup>43</sup> Child, M. S. Semiclassical Mechanics with Molecular Applications; 872 Oxford: Clarendon, U.K., 1991).

<sup>44</sup> Schiff, L. I., Quantum Mechanics, McGraw Hill 1968.

<sup>45</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C. et al. Gaussian 03 (Revision C.02); Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

<sup>46</sup> Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 9.0, Champaign, IL (2012).

<sup>47</sup> Lange, K. R.; Wells, N. P.; Plegge, K. S.; Phillips, J. A. Integrated intensities of OH stretching bands: Fundamentals and overtones in vapor-phase alcohols and acids. *J. Phys.Chem. A* **2001**, *105*, 3481.

<sup>48</sup> Phillips, J. A.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Vaida V. Integrated intensities of OH vibrational overtones in alcohols. *Chem.Phys. Lett.* **1998**, *296*, 377.

<sup>49</sup> Lehmann, K. K. The absolute intensity of visible overtone bands of acetylene. J. Chem. Phys. **1989**, *91*, 2759.

<sup>50</sup> Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory, (Oxford University Press, New York, 1990)

<sup>51</sup> Swanton, D. J.; Henry, B. R. A theoretical basis for the correlation between bond length and local mode frequency. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4801.

<sup>52</sup> Parr, R. G.; Yang, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049.

<sup>53</sup> Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.

<sup>54</sup> Cioslowski, J.; Mixon, S. T. Covalent bond orders in the topological theory of atoms in molecules *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4142.

<sup>55</sup> Cioslowski, J.; Stefanov, B. B. Electron flow and electronegativity equalization in the process of bond formation. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5151.

<sup>56</sup> Parr, R. G., Yang, W. 著, 狩野覚, 関元, 吉田元二監訳(2000) 『原子・分子の密 度汎関数法』, シュプリンガー・フェアラーク東京

<sup>57</sup> Kjaergaard, H. G.; Henry, B. R. Ab initio calculation of dipole moment functions: application to vibrational band intensities of H<sub>2</sub>O. *Mol. Phys.* **1994**, *83*, 1099.

<sup>58</sup> Kjaergaard, H. G.; Daub, C. D.; Henry, B. R. The role of electron correlation on calculated XH-stretching vibrational band intensities. *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 201.

<sup>59</sup> Daub, C. D.; Henry, B. R.; Sage, M. L.; Kjaergaard, H. G. Modeling and calculation of dipole moment functions for XH bonds. *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1775.

<sup>60</sup> Tamagake, K.; Hyodo, S.; Fujiyama, T. Effects of mechanical and electrical anharmonicities on local mode spectrum. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1267.

<sup>61</sup> Medvedev, E. S. The accuracy of the quasi-classical Landau–Lifshitz formula for matrix elements and its application to the analysis of the intensities of vibrational overtone transitions. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7192.

<sup>62</sup> Swanton, D. J.; Henry, B. R. A theoretical basis for the correlation between bond length and local mode frequency. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4801.

<sup>63</sup> Gallas, J. A. C. Some matrix elements for Morse oscillators. *Phys. Rev. A* 1980, *21*, 1829.

<sup>64</sup> Heisenberg, W. The Physical Principle of Quantum Theory, (Dover, New York, 1930)

<sup>65</sup> Marcus, R. A. Extension of the WKB method to wave functions and transition probability amplitudes (S-matrix) for inelastic or reactive collisions. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 525.

<sup>66</sup> Koszykowski, M. L.; Noid, D. W.; Marcus, R. A. Semiclassical theory of intensities of vibrational fundamentals, overtones, and combination bands. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2113.

<sup>67</sup> Naccache, P. F. Matrix elements and correspondence principles. *J. Phys. B* 1972, *5*, 1308.

<sup>68</sup> Shirts, R. B. Use of classical Fourier amplitudes as quantum matrix elements: a comparison of Morse oscillator Fourier coefficients with quantum matrix elements. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2258.

<sup>69</sup> Koszykowski, M. L.; Noid, D. W.; Marcus, R. A. Semiclassical theory of intensities of vibrational fundamentals, overtones, and combination bands. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2113.

<sup>70</sup> Rankin, C. C.; Miller, W. H. Classical S matrix for linear reactive collisions of H+Cl<sub>2</sub>\*. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3150.

<sup>71</sup>「基本単位の標準」(国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター), https://www.nmij.jp/library/units/, アクセス日時:2016.01.09 20:00

<sup>72</sup> Medvedev, E. S. and Osherov, V. I. Radiationless transitions in polyatomic molecules, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 57 (Springer-Verlag, Berlin, 1995).

<sup>73</sup> Medvedev, E. S. Towards understanding the nature of the intensities of overtone vibrational transitions. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 174307.

<sup>74</sup> Medvedev, E. S. The Landau-Lifshitz formula and the correspondence principle for semiclassical matrix elements. *Theor. Mater. Fiz.* **1992**, *90*, 218.; *Theor. Math. Phys.* **1992**, *90*, 146.

<sup>75</sup> Langer, R. E. On the connection formulas and the solutions of the wave equation. *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 669.

<sup>76</sup> Szabo, A.,; Ostlund, N. S. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory, (New York, McGraw-Hill, 1989)