

学位論文 博士(理学)

アルコールの OH 伸縮振動およびポリインの
CCH 変角振動に起因する電子密度変化と
赤外吸収強度の分子依存性に関する理論的研究

2022 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

露木 雅文

目次

1.	序論.....	1
1.1.	赤外分光法と分子振動.....	2
1.2.	XH 伸縮振動の基音・倍音強度の分子依存性	3
1.3.	ポリインの CCH 変角の結合音強度の炭素鎖長依存性	4
1.4.	本論文の構成	6
2.	理論.....	7
2.1.	赤外吸収強度.....	8
2.2.	基準振動解析.....	8
2.3.	非調和性を考慮した振動状態計算法 1 (2 次の振動摂動法)	12
2.4.	非調和性を考慮した振動状態計算法 2 (ローカルモードモデル)	13
2.4.1.	アルコール類の OH 伸縮振動への適用	13
2.4.2.	ポリインの CCH 変角の結合音への適用	14
2.5.	吸収強度の分析方法 1 (線形応答関数)	16
2.5.1.	アルコール類の OH 伸縮振動の場合	16
2.5.2.	ポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音の場合	18
2.6.	吸収強度の分析方法 2 (Atoms in Molecules 法)	19
3.	アルコールの OH 伸縮振動における基音・倍音強度の置換基と配座依存性	20
3.1.	計算法	21
3.1.1.	構造最適化	21
3.1.2.	ローカルモードモデルによる振動状態計算	21
3.1.3.	AIM と電子密度微分	22
3.2.	計算結果と考察	22
3.2.1.	ポテンシャルエネルギー関数.....	22
3.2.2.	吸収強度	22
3.2.3.	遷移モーメントと双極子モーメント関数	23
3.2.4.	配座依存性に関する議論	25
3.2.5.	置換基依存性に関する議論	33
3.3.	結論.....	38
4.	ポリインの CCH 変角の結合音強度の炭素鎖長依存性の解析	39
4.1.	計算法	40
4.2.	計算結果と考察	40
4.2.1.	$\pi_g + \pi_u$ 結合音強度の計算結果.....	40
4.2.2.	双極子モーメント関数の炭素鎖長依存性	41
4.2.3.	線形応答を使った電子密度微分による解釈.....	42
4.2.4.	Coulson の相互分極率による議論	48
4.2.5.	近似的な線形応答関数による議論.....	50
4.3.	結論.....	53
4.4.	付録.....	54
4.4.1.	最適化構造	54
4.4.2.	異なる計算法で得た M_2 の数値的な整合性.....	55
4.4.3.	振動状態計算の精度	56
4.4.4.	直線座標系と曲線座標系の比較.....	56
4.4.5.	電子密度微分の等高線図	59
4.4.6.	長鎖ポリインの相互分極率	60
4.4.7.	固有値の安定性	62
4.4.8.	外部ポテンシャルと電子密度の対称性.....	62
5.	結論.....	63
6.	引用文献	64
7.	謝辞.....	71

図 一 覧

Figure 1. H ₂ O 分子の基準座標	2
Figure 2. ポリインのラジカル重合による多環芳香族炭化水素の生成モデルの概念図	4
Figure 3. アセチレンの基準振動	5
Figure 4. Shindo らが実験室で観測した C ₈ H ₂ の IR スペクトル	5
Figure 5. C ₄ H ₂ を例とした直線的なカーテシアン座標と基準座標およびローカルモードの比較	14
Figure 6. エタノールの配座異性体と C4-C3 結合と H2-O1 結合間の二面角 θ の定義	21
Figure 7. エタノールを例としたカーテシアン座標系の定義	21
Figure 7. X-CH ₂ -O-H の CO 結合軸回りの内部回転によるポテンシャル曲線	22
Figure 8. 双極子モーメント関数の z 成分	23
Figure 9. エタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールの配座異性体の z 軸方向双極子モーメントに関する M_1M_2 プロット	24
Figure 10. エタノールの配座異性体の双極子モーメントの z 方向成分に関する 1 階微分と 2 階微分	25
Figure 11. エタノールの配座異性体の atomic dipole に関する 1 次と 2 次の展開係数	26
Figure 12. エタノールの配座異性体の結合モーメントに関する 1 次と 2 次の展開係数	26
Figure 13. 1a の平衡構造における電子密度	27
Figure 14. エタノールの OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分	28
Figure 15. エタノールの OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分	29
Figure 16. エタノールの配座異性体における結合電荷の ΔR 依存性	32
Figure 17. エタノールの配座異性体における原子電荷 の ΔR 依存性	33
Figure 18. 2,2,2-トリフルオロエタノールの配座異性体の双極子モーメントの z 方向成分に関する 1 階と 2 階微分	33
Figure 19. 2,2,2-トリフルオロエタノールの配座異性体の結合モーメントの 1 次と 2 次の展開係数	34
Figure 20. 2,2,2-トリフルオロエタノールとエタノールの配座異性体における H2 原子の原子電荷の ΔR 依存性	35
Figure 21. 2,2,2-トリフルオロエタノールの OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分	36
Figure 22. 2,2,2-トリフルオロエタノールの OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分	37
Figure 23. C _{2n} H ₂ の $\pi_g + \pi_u$ 結合音のローカルモードモデルによる計算値と実験値 ^{34,36,42,43,106} の比較	41
Figure 24. C _{2n} H ₂ の CCH 変角 θ_x による双極子モーメント関数	41
Figure 25. C _{2n} H ₂ における双極子モーメント関数を最小二乗近似して得た展開係数	42
Figure 26. 線形応答関数で計算した C ₈ H ₂ および C ₁₀ H ₂ の CCH 変角に対する 1 次と 2 次の電子密度微分	44
Figure 27. C ₈ H ₂ の xy 平面における $\partial^2 \rho / \partial r \partial \theta \times 2$ の等高線図	47
Figure 28. Coulson の相互分極率による C ₈ H ₂ の π 電子密度変化の傾向	49
Figure 29. Coulson の相互分極率による C ₁₀ H ₂ の π 電子密度変化 δQ の炭素鎖長 n 依存性	50
Figure 30. 近似的な線形応答関数 χ_{appr}, r' で計算した C ₈ H ₂ の $\partial^2 \rho / \partial r \partial \theta \times 2$ と $\rho_2(r)$	51
Figure 31. 近似的な線形応答関数 χ_{appr}, r' で計算した C ₈ H ₂ の $\partial^2 \rho / \partial r \partial \theta \times 2$	52

Figure 32. C_8H_2 を例として直線変位座標と線形応答関数で計算した式(125)の電子密度微分	57
Figure 33. 線形応答関数で計算した C_8H_2 の CCH 変角 θ_x に対する 2 次の電子密度微分	59
Figure 34. $C_{40}H_2$ の m 番目の励起までで打ち切ったときの相互分極率	61

表 一 覧

Table 1 エタノール(分子 1)と 2,2,2-トリフルオロエタノール(分子 2)の吸収強度 A_v [km/mol].	23
Table 2. エタノール(分子 1)の配座異性体における CC 結合距離と C3 から C4 原子への位置ベクトル の z 成分 [bohr].	32
Table 3. $C_{2n}H_2$ 分子の炭素鎖長と M_2 の関係 (debye radian ⁻²)	42
Table 4. CAM-B3LYP/6-311++G(3d,3p)で構造最適化した直線構造の $C_{2n}H_2$ における対称性からユニ ークな結合距離(Å).....	54
Table 5. $C_{2n}H_2$ 分子の曲線座標系による M_2 の計算値(debye radian ⁻²).....	55
Table 6. C_2H_2 の基音と結合音の振動数(cm ⁻¹) と強度(km mol ⁻¹).....	56
Table 7. C_8H_2 の基音と結合音の振動数(cm ⁻¹) と強度(km mol ⁻¹).....	56
Table 8. $C_{2n}H_2$ について線形応答関数と直線変位座標を用いて計算した M_2 (debye radian ⁻²).	58
Table 9. $C_{20}H_2$ の Hückel 軌道の励起エネルギー	60
Table 10. 直鎖 C_8H_2 の安定性行列の固有値 (hartree).....	62

第 1 章

序論

1.1. 赤外分光法と分子振動

赤外分光法では、測定対象の固体、液体、気体に赤外線を当て、その透過率(吸収率)あるいは反射率を測定する。このとき吸収される赤外線の波長は分子の対称性や置換基を始めとした分子構造によって異なるため、赤外吸収スペクトルを分析することで測定対象の分子構造や状態を決定できる。このような利点から赤外分光法は、有機化合物の同定や水素結合の形成の研究など多岐にわたって利用されてきた。また、赤外線天文学や宇宙化学の分野では、可視光よりも波長の長い赤外線は地球大気や宇宙空間の微粒子に散乱されにくい利点があることなどから、遠く離れた天体に含まれる分子を観測するためにも赤外分光法が使われる。

分子による赤外線吸収の理論的な背景には、分子振動の概念がある。数式的な展開は後に 2 章で示すとして、ここでは分子振動の考え方を簡単に説明する。

まず、分子による光吸収が起きるときは、光の波長(振動数)に応じた励起状態へ分子が遷移する。赤外分光法で頻繁に用いられる中赤外線領域の振動数は分子振動のエネルギー準位差に相当し、光吸収によって振動数に応じた振動モードが励起される。

分子振動とは分子に含まれる原子核の運動のうち、分子が変形する運動を指す。このとき、分子が形を維持したまま運動する回転や並進は含まない。今、 N 原子分子を考えると、その原子核の運動の自由度は $3N$ であるが、振動の自由度は並進の自由度 3 と回転の自由度 3 を除いた $3N-6$ となる。ただし、直線分子の場合は回転の自由度が 2 であるため、振動の自由度は $3N-5$ である。例えば、3 原子分子である水分子(H_2O)であれば、 $3 \times 3 - 6 = 3$ 種類の振動モードがあることになる。振動モードを表現する座標系には、空間固定座標よりも結合距離や結合角で表した分子内座標が適している。 H_2O の例では、2 つの OH 結合距離と 1 つの HOH 結合角が分子内座標にあたる。簡単なモデルとして分子をバネでつながった球であるとし、分子振動を独立した複数の調和振動子として表現することを考える。このようなモデル化は基準振動解析と呼ばれる。バネの力の定数を得るために分子の平衡構造付近のポテンシャルエネルギー関数を 2 次関数に近似(調和近似)してから運動方程式を解くと、固有値として基準振動数を得られ、固有ベクトルとして分子内座標を線形結合した基準座標を得られる。 H_2O 分子の場合はその対称性から、HOH 結合角が変化する「変角振動」と、2 つの OH 結合距離が同時に伸び縮みする「対称伸縮振動」、片方の OH 結合距離が伸び、もう一方の OH 結合距離が縮む「逆対称伸縮振動」の 3 種類の基準座標を得られる(Figure 1 参照)。基準振動数は順に 1595 cm^{-1} 、 3652 cm^{-1} 、 3756 cm^{-1} 程度である。これらの振動数に吸収ピークが計測された場合は、試料中に H_2O 分子の存在を同定できる。

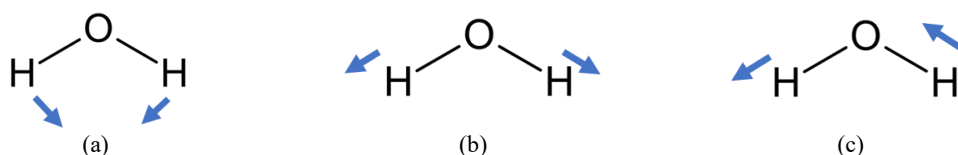


Figure 1. H_2O 分子の基準座標。(a)には OH 変角振動、(b)には OH 対称伸縮振動、(c) には OH 逆対称伸縮振動を示した。ただし、図中のベクトルは理解の助けとして直線座標系で表現した基準座標のおおよその方向を示したものであり、数値的に正確な振動モードを示したものではない。

ただし、遷移双極子モーメントがゼロであるときは禁制遷移であり、光は吸収されない(双極子近似)。分子振動において遷移双極子モーメントとは、振動座標で表現した双極子モーメント関数と、励起前後の振動状態を示した波動関数の積をとってから全空間について積分した値である。基準振動解析ではポテンシャルエネルギー関数を調和近似することから、分子振動によって双極

子モーメントが変化し、かつ振動量子数 $v = 0$ から $v = 1$ へ遷移する($\Delta v = 1$ である)基音遷移のときのみ強い吸収を示すことになる。一方、 $\Delta v \geq 2$ の倍音遷移や、複数の異なった振動モードが同時に励起する結合音は禁制遷移とみなされる。

1.2. XH 伸縮振動の基音・倍音強度の分子依存性

1.1 節で述べたように基準振動解析では倍音振動は禁制遷移であり、吸収強度はゼロでとみなされる。しかし実際には、軽い水素原子と比較的重い X 原子 (X は酸素原子や炭素原子を示す) からなる XH 結合では、伸縮振動のポテンシャルエネルギー関数の非調和性と双極子モーメント関数との非線形性が比較的大きいため、調和近似が完全には成立せず、微弱な倍音遷移が観測される。この倍音吸収の興味深い理論的背景が明らかになっていない性質として、XH 基の倍音伸縮振動の吸収強度が配座にのみ強く依存し、置換基にはあまり依存しない性質が挙げられる。ここでは、配座異性体を持つもっとも単純なアルコール類の例として、エタノールに注目して議論を進める。

XH 基を持つ分子に置換基を導入すると XH 伸縮振動の基音強度が大きく変化することは、一般によく知られている。一方、その倍音強度には、Normal Intensity Distributions Law (NIDL)¹ と Universal Intensity Concept (UIC)^{2,3} の 2 つの特性が提唱されている。NIDL は、Medvedev⁴⁻⁷ が半古典論に基づいて議論しているように、振動量子数 v が大きくなると倍音強度が指数関数的に減少することを意味する。また、UIC は Burberry^ら^{2,3} が実験結果から確認した性質であり、トルエンやヘキサンなどの低分子有機化合物の sp^3 あるいは sp^2 混成軌道からなる CH 伸縮振動において、その $\Delta v \geq 3$ の倍音遷移はほぼ等しい値となり、CH 結合以外の分子構造にはほぼ依存しないことを意味する。同様の性質は OH 結合の $\Delta v \geq 2$ の倍音伸縮振動の強度についても Phillips^ら^{8,9} によって実験結果から確認されており、メタノール、エタノール、プロパノールのいずれにおいてもほぼ等しい強度となることが示されている。さらに、この OH 結合の $\Delta v \geq 2$ の倍音強度の分子依存性が弱い性質は、Takahashi^ら¹⁰⁻¹² によってローカルモードモデル¹³⁻¹⁵ を用いた理論計算でも説明されている。なお、後に 2.4 節で示すように、ローカルモードモデルは基準振動解析と異なり、OH 結合距離の変位だけを振動座標として用いる代わりにポテンシャルエネルギー関数を調和近似しない手法である。ポテンシャルエネルギー関数の非調和性による XH 倍音伸縮振動の吸収強度を計算するうえでは、基準振動解析よりもローカルモードモデルのほうが適している。

しかし、興味深いことに、いくつかのアルコールでは配座依存性について UIC とは逆の傾向が観察されている。UIC によると XH 伸縮振動の基音強度は分子に依存しても、倍音強度は分子に依存しにくいはずであるが、*trans*-エタノールと *gauche*-エタノールのような配座のみ異なる分子同士を比較すると UIC とは逆の傾向、すなわち基音強度が配座に依存しにくく^{16,17}、低次の倍音強度は配座に強く依存する¹⁰ ことがわかっている。また、シクロヘキサンのアキシアル位およびエクソリアル位の CH 伸縮振動も低次倍音強度が大きく異なり、その吸収強度比は $\Delta v \geq 3$ で約 1.5 である¹⁸。さらに、ジクロロエチレンの *cis/trans* 異性体にも同様の構造依存性があり、CH 伸縮振動の基音は *cis/trans* 強度比が 0.98 である一方で、($2 \leq \Delta v \leq 6$) の倍音では強度比が 1.5 を超える¹⁹。半古典論を用いた先行研究¹² では、低次の倍音遷移強度には分子の双極子モーメント関数の細かい形状が重要であり、低次倍音強度を計算する上で無視できないことが示唆されている。さらに、双極子モーメント関数の電气的非調和性に配座が与える影響は、様々な配座依存の立体電子効果²⁰ に関連する可能性があるが、その化学的な意味は未だ不明である。

上記の現象を分析する有力な手法は、原子核の座標変位によって引き起こされる実空間の電子密度分布の変化 $\delta\rho(\mathbf{r})$ を調べることである²¹。密度汎関数法 (DFT) では、原子核の変位は外部ポテンシャル (核引力) の変化、すなわち任意の座標 $\mathbf{r}'$ における $v(\mathbf{r}')$ が $v(\mathbf{r}') + \delta v(\mathbf{r}')$ へ変化する

ことを介してのみ電子密度に直接影響を与える。各分子の形状に対して、 $\delta\rho(\mathbf{r})$ は変分原理に基づいて決定され、自己無撞着性と Euler-Lagrange 方程式を満たす²²⁻²⁴。これにより、Sanderson の電気陰性度均等化の原理による空間的に均一な電子化学ポテンシャルという観点から、 $\delta\rho(\mathbf{r})$ を一貫して解釈することが可能となる²⁵⁻²⁹。その理論的な背景については、ここでは軽く触れるにとどめて 2.5 節で詳細を説明する。

1.3. ポリインの CCH 変角の結合音強度の炭素鎖長依存性

1.2 節で述べたような分子振動に伴う電子密度の変化を研究する上で、 π 電子共役系の赤外吸収スペクトルは重要な役割を果たしてきた。なかでも 3 重結合が連なった直鎖ポリイン($C_{2n}H_2$)は、宇宙空間に特有の分子であり分子進化に関わることから、その吸収強度に関する理論研究は宇宙化学の観点からも意義がある。

星間空間や惑星大気におけるポリインの生成は、太陽からの紫外線光子による以下のような光化学反応に基づくものとされている³⁰。このようにして生成した長鎖ポリインが Figure 2 のように炭素鎖の途中でラジカル重合することで多様な多環芳香族炭化水素 (PAH) が生成するモデルが考えられている^{31,32}。

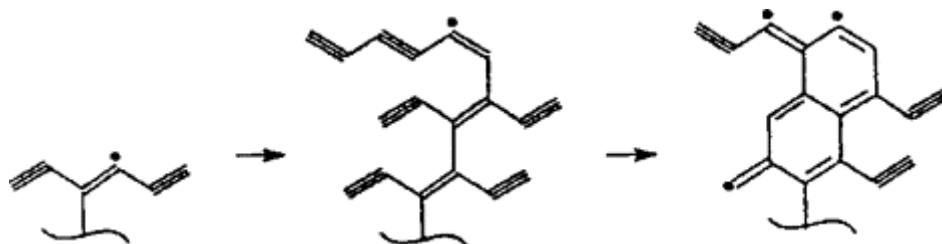


Figure 2. ポリインのラジカル重合による多環芳香族炭化水素の生成モデルの概念図³²

この PAH の生成モデルは長鎖ポリインの存在を仮定しているが、星間空間³³やタイタンなどの惑星大気³⁰に赤外分光で観測されているポリインは C_6H_2 までである。長鎖ポリインは 3 重結合の高い反応性から地球上では安定的に存在せず、実験的に赤外吸収スペクトルを計測することが困難であるため、理論計算による予測が重要といえる。

最も単純なポリインの例として、アセチレン(C_2H_2)の基準座標を Figure 3 に示す。ポリインの赤外吸収スペクトルに特徴的な性質は、基準振動解析では禁制であるはずの $\pi_g + \pi_u$ 結合音吸収が、両端 CH が関与する 2 つの基音吸収 (基準座標における σ_u の CH 伸縮振動と、 π_u の CCH 変角振動)と同程度の強度で観測されることである (Figure 4 参照)。

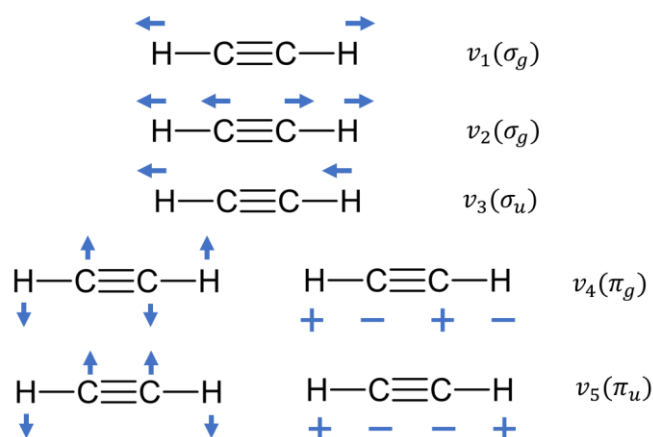


Figure 3. アセチレンの基準振動。ただし、+と-はそれぞれ紙面手前、紙面奥方向への変位を示す。図中のベクトルは理解の助けとして直線座標系で表現した基準座標のおおよその方向を示したものであり、数値的に正確な振動モードを示したものではない。

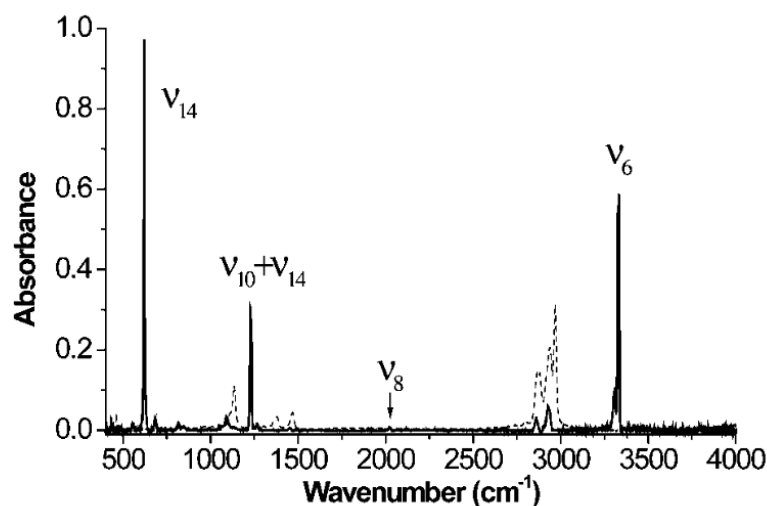


Figure 4. Shindo ら³⁴が実験室で観測した C_2H_2 の IR スペクトル。 σ_u の CH 伸縮振動に相当する v_6 や、 π_u の CCH 変角振動に相当する v_{14} の強い吸収に加え、 $\pi_g+\pi_u$ 結合音に相当する $v_{10}+v_{14}$ が同程度の強度で観測されていることがわかる。

また、古い C_2H_2 の赤外吸収とラマン散乱のデータは Herzberg³⁵ に、さらに C_2H_2 の多くの結合音を含む赤外吸収のデータは Visser ら³⁶ によってまとめられている。 $n \geq 2$ のポリインの $\pi_g+\pi_u$ 結合音の吸収強度は、 C_4H_2 については Jones ら³⁷ や Matsumura ら³⁸⁻⁴⁰ が、 C_6H_2 は Nielsen ら⁴¹ と Jolly らが^{42,43}、 C_8H_2 は Shindo ら³⁴ が示している。これらの実験室で観測された C_{2n}H_2 ($n = 1 \sim 4$) の $\pi_g+\pi_u$ 結合音の振動数と強度は、Doney ら⁴⁴ が高精度な電子状態計算 (CCSD(T)法) と、基準座標と 2 次の振動摂動法 (VPT2) でポテンシャルエネルギー関数の非調和性を考慮した計算で数値的な傾向を再現している。

上記の観測結果を比較すると、後に 4.2 節の Figure 24 に示すように長いポリインほど強い $\pi_g+\pi_u$ 結合音強度を持つ傾向がある。このような結合音強度の特徴を簡潔に表現するためにも、ローカルモードモデルを活用できる。ローカルモードモデルは単独の内部座標を振動座標として用いる手法であり、振動モードの独立性が高い CH や OH の伸縮振動に広く応用されてきた¹³⁻¹⁵。なかで

も 3 重結合炭素の CH の振動は、アセチレンをターゲット分子として多くの研究者により調べられてきた。例えば Child ら⁴⁵の CH 伸縮振動の研究、Ann McCoy と Siber らによる HCN を含む研究、⁴⁶⁻⁴⁸ Field ら⁴⁹⁻⁵⁵の高次大振幅 CCH 変角振動に対して 1 次元のローカルモードの適用可能性を示した研究などである。とくに Field ら⁴⁹が述べたように 1 次元のローカルモードであれば、多次元の基準座標と比較して低い計算コストで高精度に非調和性を取り込むことができ、またその計算結果から物理的描像を描きやすい。さらにこの変角大振幅振動には、結合角 (内部座標系) を用いた曲線的なローカルモードが適している。Matsumura ら³⁸⁻⁴⁰は C_4H_2 の片側の CCH 変角のみによるローカルモード (equivalent mode) の考え方をより早い段階に導入した。彼らは、 C_4H_2 の $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度が C_2H_2 に比べて増大する理由として、CCH 変角による双極子モーメントの二階微分の値が π 電子の共役に依存する可能性を指摘している。しかし、具体的な電子状態や C_4H_2 よりも長いポリインに対する分析には至っていない。

CCH 変角に対するポリインのポテンシャルエネルギー関数と双極子モーメント関数の炭素鎖長 (n) 依存性を比べると、4.2 節で述べるように、ポテンシャルエネルギー関数は n に対して早く収束するが、双極子モーメント関数の分子軸成分の収束性は非常に遅いことが分かる。このため $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度の n 依存性は、双極子モーメント関数については CCH 変角によって誘起された電子密度変化 $\delta\rho(\mathbf{r})$ の n 依存性をもとにして議論できる⁵⁶。特に、概念的密度汎関数法の線形応答関数を用いると、実空間を $\delta\rho(\mathbf{r})$ が伝播する様子を、分子振動に伴う核引力ポテンシャルの摂動的变化 $\delta v(\mathbf{r}')$ への応答として解析することができる^{21,23,57}。電子密度の変化を線形応答の考え方をを使って調べた研究は、過去にもなされているが、そのほとんどは $\delta\rho(\mathbf{r})$ を各原子上で積分したものである。^{29,58-62} また $\rho(\mathbf{r})$ の変形しやすさや対称性を、電子状態の安定性行列⁶³⁻⁶⁶と関連させた例はほとんどない。

1.4. 本論文の構成

本研究では、1.3 節までに示した観点から、実験的に知られている吸収強度の分子依存性に関する興味深い特徴を、倍音 (1.2 節) と結合音 (1.3 節) のそれぞれについて取り上げ、分子振動と電子密度変化の理論的な計算、特に解析的に計算された線形応答関数 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ^{21,23,57} を用いて、

参照点 $\mathbf{r}$ における $\rho(\mathbf{r})$ の 1 次および 2 次の変化を $\delta v(\mathbf{r}')$ の摂動ポテンシャルに対する線形および非線形の応答とみなして計算し、分析することで現象の解釈をおこなった。

本論文は、第 1 章から第 7 章で構成される。第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べた。第 2 章は赤外吸収強度の計算方法と、電子密度にもとづいて吸収強度を分析する方法の理論を示した。第 3 章では、アルコール類の OH 伸縮振動における基音・倍音強度の分子依存性、特に、エタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールの配座異性体を例として選択し、DFT とローカルモードモデルを用いて、それらの OH 伸縮振動 ($\Delta v = 1, 2, 3$) の電子状態および振動状態を計算した。また、AIM 法^{67,68}による atomic dipole および結合モーメントや、線形応答関数を用いて計算した $\delta\rho(\mathbf{r})$ を用いて、吸収強度の違いの由来を考察した。特にエタノールおよび 2,2,2-トリフルオロエタノールを例とした置換基と配座依存性について計算結果と考察を示した。第 4 章では、ポリイン $C_{2n}H_2$ ($n \leq 9$) にローカルモードモデルを適用することで $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度の炭素鎖長依存性を理論計算した。そのうえで、線形応答関数から計算した電子密度変化に含まれるポリインの電子状態を議論することで、 $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度に関する炭素鎖長依存性の詳細を明らかにした。第 5 章は結論であり、本論文の成果の総括と今後の展望について述べた。第 6 章は引用文献であり、第 7 章は謝辞である。

第 2 章

理論

2.1. 赤外吸収強度

分子振動の振動量子数 0 から v への遷移による赤外線吸収強度は、振動座標を引数とした双極子モーメント関数 μ による遷移モーメント $\langle v|\mu|0\rangle$ と、遷移振動数 $\tilde{\nu}_{v0}$ の積として示される。遷移モーメントの単位は debye、遷移振動数の単位は cm^{-1} とすると、アボガドロ定数 N_A とプランク定数 h 、光の速さ c 、電気定数 ϵ_0 からなる係数 C

$$C = \frac{8N_A\pi^3}{300000hc} \simeq 2.506639488 \text{ km mol}^{-1} \text{ cm debye}^{-2} \quad (3)$$

を用いて $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 単位の吸収強度は次式で計算できる。

$$A(v) = C|\langle v|\mu|0\rangle|^2 \tilde{\nu}_{v0} \quad (4)$$

この吸収強度は遷移モーメントの x, y, z 方向成分に分割でき、 $A(v) = A_x(v) + A_y(v) + A_z(v)$ となる。ここで、例えば $A_z(v) = C|\langle v|\mu_z|0\rangle|^2 \tilde{\nu}_{v0}$ である。

なお、この表式による吸収強度は回転遷移などによるピークの分裂を考慮した表式ではなく、実験的に観測される赤外吸収スペクトルのうち $0 \rightarrow v$ 遷移に帰属されたピークについて、線吸収強度を振動数方向に積分した値（積分吸収強度）と関係づけられる値である。 $\langle v|\mu|0\rangle$ の算出に必要な μ と振動波動関数は、次節以後で説明する振動状態計算によって得ることができる。

2.2. 基準振動解析

基準振動解析は古くから振動状態計算に広く使われている方法であり、調和近似、すなわち基準座標を用いて振動のポテンシャルエネルギー関数を 2 次関数、双極子モーメント関数を 1 次関数として近似する点に特徴がある。本節では、振動状態計算の出発点として基準振動解析の理論を説明する。

N 原子分子の分子振動を考える。 i 番目の原子の質量を m_i 、分子の重心を原点としたカーテシアン座標系において平衡構造からの原子 i の変位を (x_i, y_i, z_i) とすれば、運動エネルギーは

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad (5)$$

と書ける。ただし、 $\dot{x}_i$ は時間 t による微分であり、 $\dot{x}_i = dx_i/dt$ である。各原子のカーテシアン座標を示すラベルを j として質量荷重座標 q を次式で定義する。

$$q_j = \sqrt{m_i} \xi_i \quad (\xi = x, y, z \quad j = 1, 2, \dots, 3N) \quad (6)$$

すると運動エネルギーは次のように表せる。

$$T(q) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \dot{q}_j^2 \quad (7)$$

ここでポテンシャルエネルギーを $q = 0$ まわりのテイラー展開で表現すれば、以下ようになる。

$$V(q) = V(0) + \sum_{j=1}^{3N} \left[\frac{\partial V}{\partial q_j} \right]_{q_i=0} q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k} \right]_{q_j, q_k=0} q_j q_k + \dots \quad (8)$$

平衡構造でポテンシャルエネルギー $V(0) = 0$ と定めたいえ、平衡構造では原子に力は働かない

から $\partial V/\partial q_i = 0$ とし、調和近似として q に関する3次以上の項を無視すれば、

$$V(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k} \right]_{q_j, q_k=0} q_j q_k \quad (9)$$

となる。今、ラグランジアン $L = T - V$ を使うとグランジュの運動方程式は

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \quad (10)$$

であるから、

$$\ddot{q}_j + \sum_{k=1}^{3N} C_{jk} q_k = 0 \quad (11)$$

となる。ただし、 $C_{jk} = \partial^2 V / \partial q_j \partial q_k$ とおいた。全原子が同一の振動数で周期運動する振動問題として微分方程式の解を

$$q_j(t) = a_j \exp(i\omega t) \quad (12)$$

とすれば、

$$-\omega^2 a_j + \sum_{k=1}^{3N} C_{jk} a_k = 0 \quad (13)$$

となる。行列 $\mathbf{C} = \{C_{jk}\}$ と縦ベクトル $\mathbf{a} = \{a_j\}$ で表現すれば、

$$\mathbf{C}\mathbf{a} = \omega^2 \mathbf{a} \quad (14)$$

となる。この行列の固有値問題を解けば、 $3N$ 個の固有値 ω_l^2 と $\mathbf{a}_l$ の組を得ることができる。 $\mathbf{a}_l$ には定数倍の任意性があるため、規格化条件を課す。

$$N_l N_m {}^t \mathbf{a}_l \mathbf{a}_m = \delta_{lm} \quad (15)$$

縦ベクトル $\mathbf{a}_l$ を横に並べた行列 $\mathbf{A} = \{\mathbf{a}_l\}$ の行列要素 $A_{j,l}$ を用いて、規格化定数 N_l は

$$N_l = \left(\sum_{j=1}^{3N} A_{j,l}^2 \right)^{-1/2} \quad (16)$$

であり、固有値 ω_l^2 に対応する固有ベクトル $\mathbf{l}_l$ は次のようになる。

$$\mathbf{l}_l = N_l \mathbf{a}_l \quad (17)$$

式(12)、式(17)より、縦ベクトル $\mathbf{l}_l$ を横に並べた行列 $\mathbf{L} = \{\mathbf{l}_l\}$ の行列要素 $L_{j,l}$ をもちいて運動方程式の一般解は次のように書ける。

$$q_j(t) = \sum_{l=1}^{3N} N_l^{-1} L_{j,l} \exp(i\omega_l t) \quad (18)$$

$$= \sum_{l=1}^{3N} L_{j,l} Q_l \quad (19)$$

このように調和近似のもとでは、任意の変位を振動数 ω_l で振動する基準座標 $Q_l \equiv N_l^{-1} \exp(i\omega_l t)$ の重ねあわせで表現できる。また、

$$\mathbf{q} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (20)$$

と書け、 $\mathbf{L}$ は質量荷重カーテシアン座標 $\mathbf{q}$ と質量荷重基準座標 $\mathbf{Q}$ を線形変換する行列とみなせる。同様にカーテシアン座標系の変位 $\mathbf{x}$ と基準座標は、これらを線形変換する行列 $\mathbf{L}^{\text{CART}}$ を用いて

$$\mathbf{x} = \mathbf{L}^{\text{CART}}\mathbf{Q} \quad (21)$$

で関係する。また、

$${}^t\mathbf{L}\mathbf{L} = \mathbf{I} \quad (\mathbf{I} \text{は単位行列}) \quad (22)$$

である。さらに、固有値 ω_l^2 の対角行列

$$\mathbf{\Omega} \equiv \begin{pmatrix} \omega_1^2 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & \omega_l^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & \omega_{3N}^2 \end{pmatrix} \quad (23)$$

を定義すれば、式(14)は

$$\mathbf{C}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Omega} \quad (24)$$

$${}^t\mathbf{L}\mathbf{C}\mathbf{L} = \mathbf{\Omega} \quad (25)$$

となる。

$3N$ 個の自由度には並進の自由度 3 と回転の自由度 3 (直線分子では 2) も含まれ、回転や並進運動に対応する解では固有値 $\omega^2 = 0$ となる。これらの自由度を除いた振動の自由度 N_{vib} は、 $N_{\text{vib}} = 3N - 6$ (非直線分子) あるいは $N_{\text{vib}} = 3N - 5$ (直線分子) であり、その分子振動は N_{vib} 個の基準座標 $\mathbf{Q}$ で表現できる。基準座標で振動の運動エネルギーを表現すると

$$T(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} {}^t\dot{\mathbf{q}}\dot{\mathbf{q}} \quad (26)$$

$$= \frac{1}{2} {}^t(L\dot{Q})(L\dot{Q}) \quad (27)$$

$$= \frac{1}{2} {}^t\dot{Q}\dot{Q} \quad (28)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{\text{vib}}} \dot{Q}_l^2 \quad (29)$$

となる。また、振動のポテンシャルエネルギーは

$$V(q) = \frac{1}{2} {}^tqCq \quad (30)$$

$$= \frac{1}{2} {}^t(LQ)C(LQ) \quad (31)$$

$$= \frac{1}{2} {}^tQ({}^tLcL)Q \quad (32)$$

$$= \frac{1}{2} {}^tQ\Omega Q \quad (33)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{\text{vib}}} \omega_l^2 Q_l^2 \quad (34)$$

となる。振動のハミルトニアン H^{HO} は

$$H^{\text{HO}} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{\text{vib}}} (\dot{Q}_l^2 + \omega_l^2 Q_l^2) \quad (35)$$

となり、質量荷重カーデシアン座標系 q の場合と違い、基準座標を用いれば N_{vib} 個の独立した調和振動子のハミルトニアン $\hat{h}_l^{\text{HO}} \equiv 1/2 (\dot{Q}_l^2 + \omega_l^2 Q_l^2)$ の和で表現することができる。

Q_l を座標演算子 Q_l で、 $\dot{Q}_l$ を運動量演算子 $-i\hbar \partial / \partial Q_l$ で置き換えれば、系全体の量子的なハミルトン演算子は、

$$\hat{H}^{\text{HO}} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{\text{vib}}} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2} + \omega_l^2 Q_l^2 \right) = \sum_{l=1}^{N_{\text{vib}}} \hat{h}_l^{\text{HO}} \quad (36)$$

と書ける。すると、 $\hat{h}_l^{\text{HO}}$ の振動シュレディンガー方程式は

$$\hat{h}_l^{\text{HO}} \phi_{v_l}^{\text{HO}}(Q_l) = \varepsilon_{v_l} \phi_{v_l}^{\text{HO}} \quad (37)$$

であり、これを解いて振動量子数 v_l の 1 モード振動波動関数 $\phi_{v_l}^{\text{HO}}$ は次のようになる。ただし、 N_{v_l} : 規格化定数、 $\mathcal{H}_{v_l}(\alpha Q_l)$: エルミート多項式、 $\alpha = \sqrt{\omega_l/\hbar}$ である。

$$\phi_{v_l}^{\text{HO}}(Q_l) = N_{v_l} \mathcal{H}_{v_l}(\alpha_l Q_l) \exp\left(-\frac{\alpha_l^2 Q_l^2}{2}\right) \quad (38)$$

系全体のシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}^{\text{HO}} \Psi_v^{\text{HO}}(\mathbf{Q}) = E_v^{\text{HO}} \Psi_v^{\text{HO}}(\mathbf{Q}) \quad (39)$$

となる。ここで、系全体のエネルギー E_v^{HO} は 1 モード振動のエネルギーの総和、系全体の振動波動関数 $\Psi_v^{\text{HO}}(\mathbf{Q})$ は 1 モード振動の波動関数の積となる。

$$E_v^{\text{HO}} = \sum_{l=1}^{N_{\text{vib}}} \epsilon_{v_l}^{\text{HO}} \quad (40)$$

$$\Psi_v^{\text{HO}}(\mathbf{Q}) = \prod_{l=1}^{N_{\text{vib}}} \phi_{v_l}^{\text{HO}}(Q_l) \quad (41)$$

2.3. 非調和性を考慮した振動状態計算法 1 (2 次の振動摂動法)

基準振動解析よりも正確な振動数や吸収強度を計算するためには、ポテンシャルエネルギー関数および双極子モーメント関数の非調和項を考慮する必要がある。特に、倍音や結合音の振動数および強度を予測するために非調和項は必須である。このような背景にもとづき、非調和性を考慮した振動状態計算法として 2 次の振動摂動法 (VPT2 法) が提案されている。VPT2 法では、一般に直線的な基準座標 (カーテシアン座標系の線形結合で表現した基準座標) で振動のポテンシャルエネルギー関数をテイラー展開し、4 次までの非調和項の寄与を摂動論にもとづいて取り込む。

すなわち、振動のポテンシャルエネルギー V は、次式のようになる。

$$V(\mathbf{Q}) \simeq \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{vib}}} \phi_{ii} Q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^{N_{\text{vib}}} \phi_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l=1}^{N_{\text{vib}}} \phi_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l \quad (42)$$

ここで、 N_{vib} は振動の自由度であり、原子数 N の分子において C_{2n}H_2 のような直線分子であれば $N_{\text{vib}} = 3N - 5$ 、その他の非直線分子であれば $N_{\text{vib}} = 3N - 6$ である。また、振動のポテンシャルエネルギーの微分係数はそれぞれ以下で定義される。

$$\phi_{ij} \equiv \left[\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right]_{Q_i, Q_j=0} \quad (43)$$

$$\phi_{ijk} \equiv \left[\frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \right]_{Q_i, Q_j, Q_k=0} \quad (44)$$

$$\phi_{ijkl} \equiv \left[\frac{\partial^4 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l} \right]_{Q_i, Q_j, Q_k, Q_l=0} \quad (45)$$

上記のように、VPT2 法では 4 次までのポテンシャルエネルギーの微分係数を用いるが、多くの電子状態計算法で解析的に計算できるのは 2 次までの微分係数である。数値微分による計算誤差を避けるため、 ϕ_{ij} は解析的に計算し、その数値微分として ϕ_{ijk} や ϕ_{ijkl} を計算する。例えば、一般

的な VPT2 法の実装では、以下の表式に従って ϕ_{ijk} までを数値微分で計算し、最大で異なる 3 つの振動モードのカップリングを考慮する。

$$\phi_{ijk} \approx \frac{1}{3} \left(\frac{\phi_{jk}(\delta Q_i) - \phi_{jk}(-\delta Q_i)}{2\delta Q_i} + \frac{\phi_{ki}(\delta Q_j) - \phi_{ki}(-\delta Q_j)}{2\delta Q_j} + \frac{\phi_{ij}(\delta Q_k) - \phi_{ij}(-\delta Q_k)}{2\delta Q_k} \right) \quad (46)$$

$$\phi_{ijkk} \approx \frac{\phi_{ij}(\delta Q_k) + \phi_{ij}(-\delta Q_k) - 2\phi_{ij}(0)}{\delta Q_k^2} \quad (47)$$

$$\phi_{iikk} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\phi_{ii}(\delta Q_k) + \phi_{ii}(-\delta Q_k) - 2\phi_{ii}(0)}{\delta Q_k^2} + \frac{\phi_{kk}(\delta Q_i) + \phi_{kk}(-\delta Q_i) - 2\phi_{kk}(0)}{\delta Q_i^2} \right) \quad (48)$$

$$\phi_{ijkl} \approx 0 \quad (49)$$

VPT2 法を $C_{2n}H_2$ の $\pi_g + \pi_u$ 結合音モードに適用すると、その振動の波動関数は支配的な $\pi_g + \pi_u$ 結合音モードが CH 反対称伸縮振動モードの基音から摂動を受ける形式で表現される。どちらの振動モードも同じ Σ_u^+ の対称性であるから、これらの振動モードが 3 次の非調和項を通じて相互作用する。ここで、多モードの調和振動波動関数を $|v_i, v_j, v_k\rangle$ と書くことにする。 v_i や v_j, v_k は i 番目や j 番目、 k 番目の振動モードの振動量子数である。すると、本研究で注目する $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度に寄与する振動波動関数と、遷移モーメントは以下のように計算できる。

$$|\Phi_0\rangle \approx |0_{\pi_g}, 0_{\pi_u}, 0_k\rangle + \sum_k |1_{\pi_g}, 1_{\pi_u}, 1_k\rangle \frac{\langle 1_{\pi_g}, 1_{\pi_u}, 1_k | V | 0_{\pi_g}, 0_{\pi_u}, 0_k \rangle}{-\omega_{\pi_g} - \omega_{\pi_u} - \omega_k} \quad (50)$$

$$|\Phi_{\pi_g + \pi_u}\rangle \approx |1_{\pi_g}, 1_{\pi_u}, 0_k\rangle + \sum_k |0_{\pi_g}, 0_{\pi_u}, 1_k\rangle \frac{\langle 0_{\pi_g}, 0_{\pi_u}, 1_k | V | 1_{\pi_g}, 1_{\pi_u}, 0_k \rangle}{\omega_{\pi_g} + \omega_{\pi_u} - \omega_k} \quad (51)$$

$$\langle \mu_z \rangle_{0, \pi_g + \pi_u} = \frac{1}{2} \mu_{z, \pi_g \pi_u}^{(2)} + \frac{1}{4} \sum_k \phi_{\pi_g, \pi_u, k} \mu_{z, k}^{(1)} \left(\frac{1}{\omega_{\pi_g} + \omega_{\pi_u} - \omega_k} - \frac{1}{\omega_{\pi_g} + \omega_{\pi_u} + \omega_k} \right) \quad (52)$$

2.4. 非調和性を考慮した振動状態計算法 2（ローカルモードモデル）

2.4.1. アルコール類の OH 伸縮振動への適用

ローカルモードモデルでは、分子振動のハミルトニアンに含まれる運動エネルギー演算子とポテンシャルエネルギーの交差項を無視する代わりに、ポテンシャルの非調和項を取り込む。このとき、ローカルモード q_i に対する振動ハミルトニアンは、

$$\hat{H}^{LM} = \sum_{i=1} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \phi'_{ii} q_i^2 + \phi'_{iii} q_i^3 + \dots \right) \quad (53)$$

の形式で書くことができる。ただし、 ϕ' はローカルモードに対する振動のポテンシャルエネルギーの微分係数である。

本研究の 3 章では OH 伸縮振動の倍音強度に特に注目し、ローカルモードに OH 結合距離の変位 ΔR を用いた。OH 伸縮振動では、振動するプロトンに対して酸素原子核の質量が十分に大きいためプロトンのみが変位する描像に近く、運動エネルギー演算子の交差項は無視できる。また、OH 伸縮振動の倍音強度を計算する際にはポテンシャルエネルギーの機械的な非調和項の寄与が大きくなるため、基準振動解析よりもローカルモードモデルによる振動状態が適している。

2.4.2. ポリインの CCH 変角の結合音への適用

次に、ローカルモードモデルでポリインの CCH 変角に関する $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度を計算する方法を示す。後に示すように $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度は、2 つの基準座標が非調和性を通じて結合することで非ゼロの値をとるが、その計算には 2 次元以上の双極子モーメント関数とポテンシャルエネルギー関数を求める必要がある。一方、ローカルモードモデルを用いると 1 次元の振動問題に落とし込むことができるため、長鎖ポリインの計算をおこなうことを考慮するとローカルモードモデルのほうが計算コストおよび精度の両面で適している。

まず、直線分子であるポリインが属する $D_{\infty h}$ 点群において基底振動状態 Φ_0 の既約表現は Σ_g^+ である。基準振動モデルにおいて $\pi_g + \pi_u$ 結合音の原因となる振動励起状態 $\Phi_{\pi_g + \pi_u}$ は、Figure 5 に示す π_g と π_u の対称性を持つ CCH 変角振動が同時に励起した振動状態である。 π_g と π_u の既約表現の直積は $\Pi_u \otimes \Pi_g = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$ であり、 Σ_u^+ が光学活性な $\Phi_{\pi_g + \pi_u}$ 状態の既約表現であり、分子軸 z 方向の双極子モーメント μ_z がこの振動励起強度を決定する。結合音の吸収強度 $A_{\pi_g + \pi_u}$ は、これら 2 つの変角振動の吸収波数の和にほぼ等しい吸収波数 $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$ と、遷移モーメント $\langle \Phi_{\pi_g + \pi_u} | \mu_z | \Phi_0 \rangle$ を用いて次式で計算できる。

$$A_{\pi_g + \pi_u} = C \left(\langle \Phi_{\pi_g + \pi_u} | \mu_z | \Phi_0 \rangle \right)^2 \tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u} \quad (54)$$

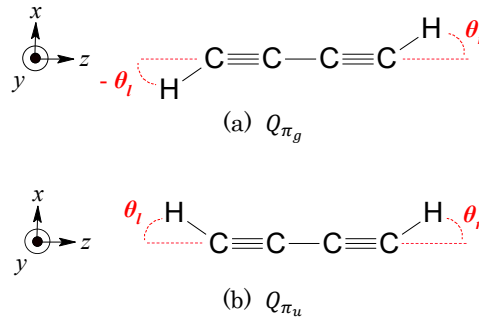


Figure 5. C_4H_2 を例とした直線的なカーテシアン座標 (x, y, z) と基準座標 (Q_{π_g} と Q_{π_u}) およびローカルモード (θ_r と θ_l) の比較。ただし、比較のため振動座標の振幅は拡大した。

μ_z を基準座標 $\{Q_i\}$ で Taylor 展開したとき、 Q_{σ_u} の 1 次項は、式(54)の遷移モーメントには寄与しない。また Q_{π_u} のみ、あるいは Q_{π_g} のみを含む展開係数は、ポリインの対称性からゼロとなる。

$$\left[\frac{\partial^m \mu_z}{\partial Q_{\pi_u}^m} \right]_{Q_{\pi_u}=0} = \left[\frac{\partial^m \mu_z}{\partial Q_{\pi_g}^m} \right]_{Q_{\pi_g}=0} = 0 \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (55)$$

つまり $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度を基準座標系で計算するには、式(56)のような Σ_u^+ の対称性を持つ 2 つの振動座標の結合項が必要となる。

$$\mu_z(Q_{\pi_g}, Q_{\pi_u}) = \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial Q_{\pi_g} \partial Q_{\pi_u}} Q_{\pi_g} Q_{\pi_u} + \dots \quad (56)$$

その計算には 2 次元の双極子モーメント関数とポテンシャルエネルギー関数を数値的に求めなければならない、計算コストと精度の面で、また解釈の面でも不利である。そこで振動

座標をローカルモードに変換して 双極子モーメント関数から結合項を除外する。ここでは、Matsumura ら^{38,39}と同様にローカルモードとして、ポリインの左端（z軸負）の CCH 変角 θ_l と右端（z軸正）の CCH 変角 θ_r を定義する（Figure 5 参照）。長鎖ポリインでは炭素原子の変位はわずかであるのでこれを無視すれば、ローカルモードと基準座標の関係は次の2つの式で与えられる。

$$Q_{\pi_g} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}(-\theta_l + \theta_r) \quad (57)$$

$$Q_{\pi_u} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}(\theta_l + \theta_r) \quad (58)$$

これ以後、変角の x, y 成分を区別して $(\theta_{lx}, \theta_{ly}, \theta_{rx}, \theta_{ry})$ と表記する。このローカルモードで表した $\mu_z(\theta_{lx}, \theta_{ly}, \theta_{rx}, \theta_{ry})$ は、Taylor 展開の2次の範囲で次式のように振動座標の結合項を含まない。

$$\mu_z(\theta_{lx}, \theta_{ly}, \theta_{rx}, \theta_{ry}) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{lx}^2} \theta_{lx}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{ly}^2} \theta_{ly}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{rx}^2} \theta_{rx}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{ry}^2} \theta_{ry}^2 \quad (59)$$

さらに Figure 5 から容易に分かるように、平衡直線構造において $\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{rx}^2} = \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{ry}^2} = -\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{lx}^2} = -\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial \theta_{ly}^2} \equiv 2M_2$ が成立するから、次式のように書ける。

$$\mu_z(\theta_{lx}, \theta_{ly}, \theta_{rx}, \theta_{ry}) = \mu_z(\theta_{ly}, \theta_{lx}, \theta_{ry}, \theta_{rx}) = -\mu_z(\theta_{rx}, \theta_{ry}, \theta_{lx}, \theta_{ly}) \quad (60)$$

次に、ローカルモードモデルによる $\Phi_{\pi_g+\pi_u}$ の表式を導出する。ここで $\Phi_{\pi_g+\pi_u}$ と Φ_0 で共通する他の自由度部分は省略し、分子軸に垂直な x, y 方向の振動波動関数のみを明示的に示すと、 Σ_u^+ 成分の関数は次式になる。

$$\Phi_{\pi_g+\pi_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{v=1}^{\pi_{gx}} \phi_{v=1}^{\pi_{ux}} \phi_{v=0}^{\pi_{gy}} \phi_{v=0}^{\pi_{uy}} + \phi_{v=0}^{\pi_{gx}} \phi_{v=0}^{\pi_{ux}} \phi_{v=1}^{\pi_{gy}} \phi_{v=1}^{\pi_{uy}}) \quad (61)$$

ここで $\phi_{v=m}$ は基準座標で表現した振動量子数 m の調和振動子波動関数、つまり m 次のエルミート多項式 $H_m(x)$ を用いて $\phi_{v=m} = N_m H_m(\alpha Q) e^{-\alpha Q^2/2}$ として議論を進めるが、後で述べる実際の数値計算では調和近似は行なわない。これらの関係を式(61)に代入し式(62)を得る。ここで α は変角振動の力の定数と換算質量で与えられる定数で、本来 π_g と π_u で異なる値であるが、それらの振動数差は鎖長とともに無視出来るようになり共通の値とみなせる。

$$\Phi_{\pi_g+\pi_u} = 2\sqrt{2}\alpha^2 N_1^2 N_0^2 (Q_{\pi_{gx}} Q_{\pi_{ux}} + Q_{\pi_{gy}} Q_{\pi_{uy}}) e^{-\frac{\alpha^2}{2}(Q_{\pi_{gx}}^2 + Q_{\pi_{ux}}^2 + Q_{\pi_{gy}}^2 + Q_{\pi_{uy}}^2)} \quad (62)$$

次に式(57)と(58)を用いて基準座標をローカルモードに変換し、調和振動子の規格化定数

$N_m = \left(\frac{1}{2^m m!} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \right)$ が満たす $N_1^2 N_0^2 = \sqrt{2} N_0^3 N_2$ の関係を代入して変形すると次式を得る。

$$\Phi_{\pi_g+\pi_u} = 2\alpha^2 N_0^3 N_2 (-\theta_{lx}^2 - \theta_{ly}^2 + \theta_{rx}^2 + \theta_{ry}^2) e^{-\frac{\alpha^2}{2}(\theta_{lx}^2 + \theta_{ly}^2 + \theta_{rx}^2 + \theta_{ry}^2)} \quad (63)$$

これをローカルモードを振動座標とした波動関数 $\psi_{v=m} = N_m H_m(\alpha\theta) e^{-\alpha\theta^2/2}$ を使って表現し直す。まず、上式に含まれる多項式部分と規格化定数 N_2 を、 $\psi_{v=2}$ で表現するように、

$$\Phi_{\pi_g+\pi_u} = \frac{1}{2} N_0^3 N_2 [-(4\alpha^2 \theta_{lx}^2 - 2) - (4\alpha^2 \theta_{ly}^2 - 2) + (4\alpha^2 \theta_{rx}^2 - 2) + (4\alpha^2 \theta_{ry}^2 - 2)] e^{-\frac{\alpha^2}{2}(\theta_{lx}^2 + \theta_{ly}^2 + \theta_{rx}^2 + \theta_{ry}^2)} \quad (64)$$

と変形すると、最終的に式(65)を得る。

$$\Phi_{\pi_g+\pi_u} = \frac{1}{2} [-\{\psi_{v=2}^{lx} \psi_{v=0}^{ly} + \psi_{v=0}^{lx} \psi_{v=2}^{ly}\} \psi_{v=0}^{rx} \psi_{v=0}^{ry} + \psi_{v=0}^{lx} \psi_{v=0}^{ly} \{\psi_{v=2}^{rx} \psi_{v=0}^{ry} + \psi_{v=0}^{rx} \psi_{v=2}^{ry}\}] \quad (65)$$

このように基準座標で表した $\pi_g + \pi_u$ 結合音の振動波動関数は、ローカルモードで表した倍音変角振動の波動関数で表現される。ここでローカルモードモデルによる4つの波動関数 $\psi_{v=m}$ を区別するために上付き文字 lx, ly, rx, ry を付けている。最後に、 $\Phi_{\pi_g+\pi_u}$ 状態への遷移モーメントをローカルモードで表現して、吸収強度の計算式を導く。式(54)の遷移モーメントに式(65)と Φ_0 の表式を代入すると次式を得る。

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\pi_g+\pi_u} | \mu_z | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{2} < -\{\psi_{v=2}^{lx} \psi_{v=0}^{ly} + \psi_{v=0}^{lx} \psi_{v=2}^{ly}\} \psi_{v=0}^{rx} \psi_{v=0}^{ry} + \psi_{v=0}^{lx} \psi_{v=0}^{ly} \{\psi_{v=2}^{rx} \psi_{v=0}^{ry} + \psi_{v=0}^{rx} \psi_{v=2}^{ry}\} | \\ &\mu_z(\theta_{lx}, \theta_{ly}, \theta_{rx}, \theta_{ry}) | \psi_{v=0}^{lx} \psi_{v=0}^{ly} \psi_{v=0}^{rx} \psi_{v=0}^{ry} > \end{aligned} \quad (66)$$

そしてこの式に式(60)の関係を用いて

$$\langle \Phi_{\pi_g+\pi_u} | \mu_z | \Phi_0 \rangle = < \psi_{v=2}^{rx} | \mu_z(\theta_{rx}) | \psi_{v=0}^{rx} > + < \psi_{v=2}^{ry} | \mu_z(\theta_{ry}) | \psi_{v=0}^{ry} > \quad (67)$$

となる。ここで例えば $\mu_z(\theta_{rx})$ は、式(59)の4次元の双極子モーメント関数 μ_z を左側CHの $\psi_{v=0}^{lx} \psi_{v=0}^{ly}$ と右側CHの $\psi_{v=0}^{ry}$ で期待値を取って1次元化した双極子モーメント関数である。ただしポリインのように変角振動の非調和性が小さい場合は、この $\mu_z(\theta_{rx})$ と $\mu_z(0,0,\theta_{rx},0)$ の違いは実質的に定数であり、遷移モーメントの計算においてこれらは同じとみなせる。このように基準振動描像における $\pi_g + \pi_u$ 結合音の遷移モーメントは、ローカルモードモデルで片側CCH変角振動の倍音の遷移モーメントとして表現できる。以降の議論で特に断らない限り、CCH変角振動は右端CCHのものを指すものとして、その変数を θ_x, θ_y と略記する。最終的に $\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収強度はローカルモードモデルの倍音吸収波数 $\tilde{\nu}_{v=2}^r$ と双極子モーメント関数を使った次式で計算できる。

$$A_{\pi_g+\pi_u} = C | < \psi_{v=2}^{rx} | \mu_z(\theta_x) | \psi_{v=0}^{rx} > + < \psi_{v=2}^{ry} | \mu_z(\theta_y) | \psi_{v=0}^{ry} > |^2 \tilde{\nu}_{v=2}^r \quad (68)$$

分子の $D_{\infty h}$ 対称性より、上式の二つの遷移モーメントは等しいから、結局、右端CCHのxz平面における局所的な倍音吸収強度の4倍が、この全体の強度を与える。この因子4は、実際には両端のCCHがそれぞれ二つの自由度を持って変角振動することを表現する。

2.5. 吸収強度の分析方法 1（線形応答関数）

アルコール類のOH伸縮振動やポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収強度を議論するには、双極子モーメント関数の形状を分析する必要がある。本節では線形応答関数による電子密度微分を通じ、双極子モーメントの形状を議論する方法を示す。この手法の利点は、分子振動に伴う実空間の電子密度の変化の観点から、分子依存性の詳細を議論できる点である⁶⁹。

2.5.1. アルコール類のOH伸縮振動の場合

まず、原子単位系では分子の双極子モーメント μ を次式で計算できる。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は座標 $\mathbf{r}$ の

電子密度、 $\mathbf{R}_A$ は原子 A の核座標、 Z_A は原子 A の核電荷である。

$$\boldsymbol{\mu} = -\int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \quad (69)$$

アルコール類の OH 伸縮振動の場合は OH 結合距離の変位 ΔR が振動座標であるから、 $\boldsymbol{\mu}$ は ΔR の関数である。カーテシアン座標系において $\boldsymbol{\mu}$ は x, y, z 成分を持つが、ここでは z 成分である μ_z を例にとって考えると、次のように 2 次のテイラー展開で近似できる。

$$\mu_z(\Delta R) \simeq M_{0,z} + M_{1,z} \Delta R + M_{2,z} \Delta R^2 \quad (70)$$

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は核座標に依存するから、式(70)に含まれる展開係数 $M_{1,z}$ と $M_{2,z}$ は電子密度の 1 階微分 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \Delta R} \right]_{\Delta R=0}$ と 2 階微分 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \left[\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{(\partial \Delta R)^2} \right]_{\Delta R=0}$ を用いて次のように表現できる。

$$M_{1,z} = \left[\frac{\partial \mu_z(\Delta R)}{\partial \Delta R} \right]_{\Delta R=0} = - \int z \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + Z_H \quad (71)$$

$$M_{2,z} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \mu_z(\Delta R)}{\partial \Delta R^2} \right]_{\Delta R=0} = - \frac{1}{2} \int z \rho^{(2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (72)$$

ここで、水素原子核の電荷 Z_H は 1 である。式(71)と(72)を用いて、吸収強度の分子依存性は $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ から電气的非調和性を含めて議論できる⁶⁹。

密度汎関数法 (DFT) の定式化において、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子数 N 一定のもと、エネルギー汎関数 E の電子が感じる外部 (核引力) ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ による汎関数微分として定義される。⁷⁰

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \quad (73)$$

また、参照点 $\mathbf{r}$ における電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に対する、 $\mathbf{r}'$ における外部ポテンシャル $v(\mathbf{r}')$ の摂動の影響は、上式をさらに $v(\mathbf{r}')$ について汎関数微分した線形応答関数 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ と呼ばれる次式の積分核で表現される。

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}')} \right)_N = \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \right)_N \quad (74)$$

$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を通じた電子密度の変化は、反応性の議論を含めて広く応用されてきた⁵⁷⁻⁶²。ここで、分子振動による外部ポテンシャルの摂動を $\delta v(\mathbf{r}')$ と捉えれば、その分子変形に伴う電子密度の変化は次式で計算できる。

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (75)$$

$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の具体的な表式は、DFT の枠内で Kohn-Sham 空間軌道 φ を用いて次のように書ける。⁷¹

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) \sum_j^{\text{occ}} \sum_b^{\text{vir}} (\mathcal{A}^{-1})_{ai,bj} \varphi_b(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \quad (76)$$

ここで、 i, j は占有軌道を、また a, b は空軌道を表す添字である。超行列 $\mathcal{A}$ の要素は、軌道エネルギー ε と交換相関積分核 $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を用いて、次式で与えられる。

$$\mathcal{A}_{ai,bj} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + 4(ia|jb) + 4(ia|f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|jb) \quad (77)$$

また、外部ポテンシャルの変化と、式(77)における右辺第 2 項以降のクーロンポテンシャル、交換
 相関ポテンシャルとの結合を無視した次式の近似的な $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ もよく用いられる。⁵⁷

$$\chi_{\text{app}} \simeq 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \frac{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \quad (78)$$

OH 伸縮振動を摂動とみなす場合、 ΔR に対する 1 次の外部ポテンシャルの変化は

$$\delta v(\mathbf{r}') = \Delta R \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \Delta R} \equiv v^{(1)}(\mathbf{r}') \Delta R \quad (79)$$

であり、これが式(75)を通じて式(71)の $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ を与える。

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (80)$$

上記の両辺を ΔR で微分すれば式(72)の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を得られる。

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') v^{(1)}(\mathbf{r}') v^{(1)}(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' + \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v^{(2)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (81)$$

式(81)の第 1 項は 2 次 (非線形) の応答関数 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ であり、3 次の摂動の寄与に対応する。また、第 2 項は 2 次の外部ポテンシャルの変化

$$v^{(2)}(\mathbf{r}') \equiv \frac{\partial^2 v(\mathbf{r}')}{(\partial \Delta R)^2} \quad (82)$$

への線形応答を示す。本論文では $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ は、式(80)の $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ を ΔR で数値微分して計算した。

2.5.2. ポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音の場合

ポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音の場合は、変角振動であるため先に示した OH 伸縮振動の場合とは表式が一部異なる。まず、座標系の原点をポリインの右端炭素原子上に取り、CH の結合距離を R_{CH} とする。 $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度の式(68)に含まれる $\mu_z(\theta_x)$ は、原子Aの核座標のz成分を $R_{A,z}$ とし、核電荷を Z_A とすると $\theta_y = 0$ のもとで $\rho(\mathbf{r})$ を使って

$$\mu_z(\theta_x) = - \int z \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_A Z_A R_{A,z}(\theta_x) \quad (83)$$

と表現できる。ローカルモードモデルのもとで θ_x に依存するのは右端水素原子の原子核の座標だけであるから、 $Z_H = 1, R_{H,z}(\theta_x) = R_{\text{CH}} \cos \theta_x$ の関係を利用して式(83)を θ_x で2階偏微分すると、

$$M_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \mu_z(\theta_x)}{\partial \theta_x^2} \right]_{\theta_x=0} = \frac{1}{2} \left\{ - \int z \left[\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} \right]_{\theta_x=0} d\mathbf{r} - R_{\text{CH}} \right\} \quad (84)$$

となる。上式の $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ は、4 章で示すように相対的に小さな σ 成分と大きな δ_{xx-yy} 成分からなる。後者はその対称性から M_2 の積分値には全く寄与しないものの、その支配的な値は本論文の主題である M_2 の値の鎖長依存性の解釈を不明瞭にする。 θ_y による μ_z の 2 階偏微分も式(84)と同様の表式を持ち、 $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_y^2$ に含まれる δ 成分は $\delta_{yy-xx} = -\delta_{xx-yy}$ である。そこで以後、ポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音に関する定式化は、この式(84)の被積分関数の $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ の代わりに $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ と $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_y^2$ の平均を使って純粋に σ 成分だけにして、電子状態と振動状態がともに対称性 Σ^+ を保持するように行なう。

外部ポテンシャルの一次変化 $\delta v_x(\mathbf{r}') = \delta \theta_x \cdot \partial v(\mathbf{r}') / \partial \theta_x$ を式(75)に代入すると、 $\rho(\mathbf{r})$ の一階微分は以下のようにかける。

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \theta_x} = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_x} d\mathbf{r}' \quad (85)$$

上式の両辺を再度 θ_x で偏微分し、さらに対応する θ_y による2階偏微分の表式との平均を取ることで、 $\rho(\mathbf{r})$ の二階微分の σ 成分は以下のように得られる。

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial \theta_y^2} \right\} &= \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_x^2} + \frac{\partial^2 v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_y^2} \right\} d\mathbf{r}' \\ &+ \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_x} \frac{\partial v(\mathbf{r}'')}{\partial \theta_x} + \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_y} \frac{\partial v(\mathbf{r}'')}{\partial \theta_y} \right\} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (86)$$

この式の最右辺の最初の積分は外部ポテンシャルの二階微分に対する線形応答項、つまり1次摂動波動関数に起因する項で、次の積分は非線形応答関数 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ による2次の摂動波動関数に起因する項である。外部ポテンシャルの具体的な微分表式は後ほど4章で説明する。

2.6. 吸収強度の分析方法 2 (Atoms in Molecules 法)

AIM 法^{67,68}は、電子密度にもとづいて分子全体の双極子モーメントを結合モーメントと atomic dipole に分割する方法であり、吸収強度を含む物性の議論に広く使われている⁷²⁻⁷⁷。まず、AIM法では $\nabla \rho(\mathbf{r})$ にもとづいて分子の領域を各原子の領域 Ω_A に分割する⁷⁸。原子 A の電荷 $Q(A)$ は、領域 Ω_A に含まれる電子と原子核の電荷の和であり、 $Q(A) = -\int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + Z_A$ である。すると、中性分子の μ は μ_p と μ_c の2つの項の和で表現できる⁷⁹。

$$\mu = \sum_A \left\{ -\int_{\Omega_A} [\mathbf{r} - \mathbf{R}_A] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \mathbf{R}_A Q(A) \right\} = \sum_A \{ \mu_p(A) + \mu_c(A) \} = \mu_p + \mu_c \quad (87)$$

$\mu_c(A)$ は原子電荷 $Q(A)$ の寄与であり、 $Q(A)$ が核座標 $\mathbf{R}_A$ に位置するとみなして計算される。 $\mu_p(A)$ の項は atomic dipole の寄与であり、 Ω_A の内部で電子密度の重心が $\mathbf{R}_A$ からずれることによって生じる⁷⁹。

$Q(A)$ の値は、独立した中性の原子が結合生成することで歪み電子密度の量に依存する。本論文では、結合形成による原子 B から A への電子移動量、すなわち結合電荷を $Q(A|B)$ と表記する⁸⁰。 $Q(A|B)$ は、 $Q(A|B) = -Q(B|A)$ と $Q(A) = \sum_{B \neq A} Q(A|B)$ の関係を満たすように線形方程式を解いて計算される^{80,81}。原子 A が末端原子の場合は $Q(A|B) = Q(A)$ である。したがって、本論文では、末端原子の場合は単に $Q(A)$ と記載する。

また、結合電荷 $Q(A|B)$ をつかって結合モーメントを $\mu_c(A-B) = \mu_c(B-A) \equiv Q(A|B)(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)$ と定義した。定義より、 $\mu_c(A-B)$ は結合電荷を通じて、式(87)の $\mu_c(A)$ と次式のように関係し、分子全体の μ へ寄与する。

$$\begin{aligned} \mu_c &= \sum_A \mu_c(A) = \sum_A \mathbf{R}_A Q(A) = \sum_A \mathbf{R}_A \sum_{B \neq A} Q(A|B) \\ &= \sum_A \sum_{A > B} Q(A|B)(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B) = \sum_A \sum_{A > B} \mu_c(A-B) \end{aligned} \quad (88)$$

第 3 章

アルコールの OH 伸縮振動における 基音・倍音強度の置換基と配座依存性

本章ではアルコール類の OH 伸縮振動における基音および倍音強度の分子依存性に注目し、Atoms in molecules 法による双極子モーメントの分解と、概念的密度汎関数法の線形応答関数による電子密度微分でその由来を議論する。いくつかのアルコール類の分子では、OH 伸縮振動の基音強度は配座ではなく置換基に強く依存するが、低次の倍音強度では逆の性質、つまり置換基には依存せず、配座には強く依存する傾向があることが知られている。この現象の由来を解釈するため、エタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールを例とし、OH 結合距離の変位 ΔR を振動座標としたローカルモードモデルによる振動状態計算と、DFT 法による電子状態計算で基音遷移と $\Delta v = 2, 3$ の倍音遷移の強度を計算した。 ΔR に対する電子密度の 1 階および 2 階微分係数を計算したところ、エタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールでは OH、CC、CH 結合モーメントが OH 結合と平行あるいは反平行になるときに双極子モーメントの微分に重要な寄与をすることがわかった。このうち、CC 結合領域の電子密度微分は配座によらず類似の分極パターンを示すため、内部回転による幾何学的な効果によって CC 結合モーメントの配座依存性が生じるといえる。また、CH 結合は *gauche* 配座のように OH 結合の *antiperiplanar* 位にあるとき、双極子モーメントの 2 階微分に大きく寄与することがわかった。一方、OH 結合モーメントは双極子モーメント関数の 1 階微分にのみ寄与し、その構造依存性は $\Delta R = 0$ における OH 間の分極の大きさによって決定される。以上のような結合モーメントの特徴は、立体電子効果や through-bond 相互作用で説明できる。

なお、本章で用いた分析手法は、線形応答関数を用いて OH 伸縮振動から生じた電子密度微分を可視化した点において、久賀谷有人民氏の修士論文 (2020 年 3 月、慶應義塾大学大学院理工学研究科) と等しい。しかし、酸とアルコールの置換基効果を分析した久賀谷氏と、エタノールおよびトリフルオロエタノールの配座異性体を分析した本論文では分析対象が異なる。さらに本論文では Atoms in Molecules 法と組み合わせ、分子の双極子モーメント関数を原子領域内部の分極の寄与と原子電荷の寄与に分割することで吸収強度への寄与が大きい結合を明らかにした点でも、久賀谷氏の修士論文とは内容が異なる。また、線形応答に基づいて電子密度の一階微分を計算するプログラムは久賀谷氏が、その数値微分により二階微分を計算するプログラムは本論文の筆者が開発したことをここに付記する。

3.1. 計算方法

3.1.1. 構造最適化

本研究ではエタノール(分子 **1**)と 2,2,2-トリフルオロエタノール(分子 **2**)をモデル分子として吸収強度を議論する。まず、これら分子の OH 結合と CC 結合間の二面角 θ を 180° から 0° まで 5° ずつ変化させ、 θ 以外の分子構造を GAMESS 2017⁸²プログラムの B3LYP 汎関数と 6-311++G(3d,3p) 基底関数⁸³⁻⁸⁶で部分最適化した。特に注目する 4 つの配座異性体は Figure 6 に示す *antiperiplanar* (**a**)と *gauche* (**g**)、*anticlinal* (**c**)、*synperiplanar* (**s**)であり、それぞれ θ が 180° と 120° 、 60° 、 0° の構造である。

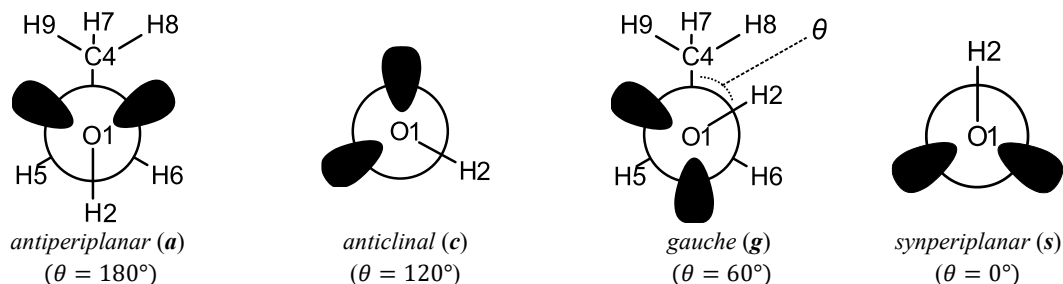


Figure 6. エタノールの配座異性体と二面角 θ の定義。安定な配座はねじれ配座 (*antiperiplanar* 配座と *gauche* 配座)であるが、比較のために不安定な重なり配座 (*anticlinal* 配座と *synperiplanar* 配座)も示した。これら配座異性体を示す記号は θ の大きい方からアルファベット順に **a**, **c**, **g**, **s** とする。この記号は 2,2,2-トリフルオロエタノールでも同様である。

また、Figure 7 のようにカーテシアン座標系は酸素原子を原点、OH 結合方向を z 軸とし、 x 軸は COH が xz 平面に乗るように定義した。 y 軸は xz 平面に垂直な方向とし、*gauche* 配座で CH_3 基が y 軸正の座標に位置するように定義した。

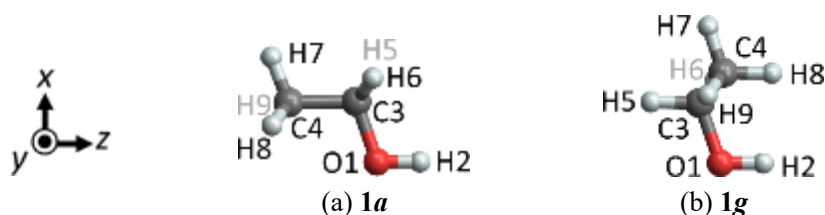


Figure 7. エタノール(分子 **1**)を例としたカーテシアン座標系の定義。図中で y 方向は紙面手前方向を正としており、灰色で示した原子は y 軸負の座標に位置することを意味する。

3.1.2. ローカルモードモデルによる振動状態計算

振動状態計算には OH 結合距離 ΔR を振動座標とするローカルモードモデルを用いた。 $\Delta R = \pm 0.05$ に加えて $\Delta R = -0.50 \text{ \AA}$ から $0.80 \text{ \AA}$ まで $0.10 \text{ \AA}$ ずつ OH 結合距離を変位させながら、GAMESS 2017⁸²プログラムの B3LYP 汎関数と 6-311++G(3d,3p)基底関数⁸³⁻⁸⁶で 1 点計算を繰り返して双極子モーメント関数 $\mu(\Delta R)$ と振動のポテンシャルエネルギー関数 $V(\Delta R)$ を得た。この $\mu(\Delta R)$ と $V(\Delta R)$ と用いて grid 法⁸⁷⁻⁸⁹で 1 次元の振動シュレディンガー方程式を数値的に解き、振動波動関数と固有値 (吸収波数) を得たのち、式(4)によって吸収強度 $A(\nu)$ を計算した。

3.1.3. AIM と電子密度微分

AIM による式(87)や式(88)の原子電荷、atomic dipole および結合モーメントの計算には AIMAll プログラム⁹⁰を用いた。また、電子密度の1階微分 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ の計算には、変位 ΔR で表現した分子振動による外部ポテンシャルの摂動を $\delta v(\mathbf{r}')$ とし、式(75)から式(77)までを用いた。電子密度の1階微分 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ は、 $\Delta R = \pm 0.05 \text{ \AA}$ における $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ の数値微分として計算した。この電子密度微分の計算には GAMESS 2017 プログラム⁸²と Multiwfn プログラム⁹¹を一部改変して用いた。

3.2. 計算結果と考察

3.2.1. ポテンシャルエネルギー関数

エタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールの二面角 θ を変えながら部分構造最適化して得たポテンシャルエネルギー関数を Figure 8 に示す。エタノールの配座異性体のうち、最安定な配座は立体障害の小さい *antiperiplanar* (*trans*) 配座であるが、2,2,2-トリフルオロエタノールの配座異性体ではアノマー効果^{20,92}が働く *gauche* 配座である。**2a** のような配座異性体はエネルギー的に不安定であるものの、**1a** と比較して強度の置換基依存性を議論する際に有用である。同様に不安定な重なり配座である **1s** や **1c** に関する計算も、安定なねじれ配座からの電子状態の変化を議論するためには必要となる。

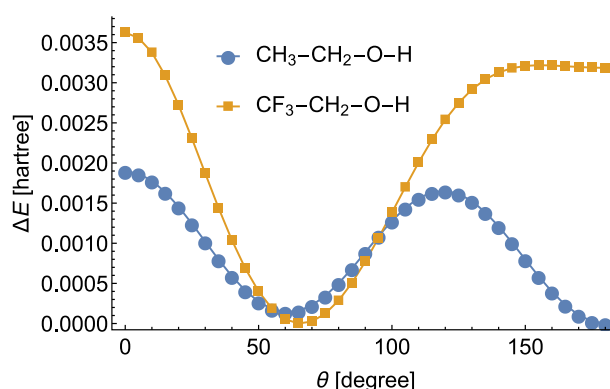


Figure 8. X-CH₂-O-H の CO 結合軸回りの内部回転によるポテンシャル曲線。ねじれ配座は二面角 $\theta = 60^\circ$ と 180° 、重なり配座は $\theta = 0^\circ$ と 120° の構造に相当する。エタノール ($X=\text{CH}_3$) は $\theta = 180^\circ$ の *antiperiplanar* 配座、2,2,2-トリフルオロエタノール ($X=\text{CF}_3$) は $\theta = 60^\circ$ の *gauche* 配座で最安定となる事がわかる。

3.2.2. 吸収強度

次に、Table 1 には分子 **1** と分子 **2** の OH 伸縮振動の吸収強度について、計算値を示した。この計算値は、先行研究の実験値と傾向が一致する^{9,16}。すなわち、 $A(1)$ は配座よりも置換基に依存する傾向がある一方で、 $A(v)$ ($v \geq 2$) では逆の傾向を示す¹⁰。

$A(v)$ の置換基依存性は、強度の x、y、z 成分のうち最大の値を示す $A_z(v)$ に主として由来する。このことは z 軸の定義が OH 結合方向であることから容易に理解できる。また、**1a** や **1s** のような *anti periplanar* や *synperiplanar* 配座の $A_y(v)$ は、分子が Cs 対称であることからゼロとなる。*gauche* 配座や *anticlinal* 配座は特別な対称性を持たないが、 $A_y(v)$ 強度は $A_z(v)$ の 1/100 程度になる。 $A_x(v)$ は CO 結合とほぼ並行した方向の成分であり、特に $v \geq 2$ では $A_z(v)$ と比べて無視できない程度の大きさを示すものの、その配座依存性は小さい。したがって以後、 $A_z(v)$ の配座依存性に注目して議論を進める。

Table 1 エタノール（分子 1）と 2,2,2-トリフルオロエタノール（分子 2）の吸収強度 $A(v)$ [km/mol]

	$v = 1$				$v = 2$				$v = 3$			
	$A(v)$	$A_x(v)$	$A_y(v)$	$A_z(v)$	$A(v)$	$A_x(v)$	$A_y(v)$	$A_z(v)$	$A(v)$	$A_x(v)$	$A_y(v)$	$A_z(v)$
1a	14.9169	0.8409	0.0000	14.0760	3.2256	0.4828	0.0000	2.7428	0.2016	0.0425	0.0000	0.1591
1c	26.7621	1.4216	0.0142	25.3263	3.0973	0.5743	0.0077	2.5153	0.1681	0.0476	0.0006	0.1199
1g	12.6682	1.8055	0.1003	10.7624	2.6485	0.6274	0.0142	2.0069	0.1662	0.0511	0.0008	0.1143
1s	16.3174	1.2744	0.0000	15.0429	2.1674	0.5893	0.0000	1.5781	0.1272	0.0495	0.0000	0.0776
1(exptl)^a	16.4	-	-	-	2.18	-	-	-	0.135	-	-	-
1(exptl)^b	17.38 ± 0.96	-	-	-	3.00 ± 0.15	-	-	-	0.315 ± 0.010	-	-	-
2a	39.3856	3.0679	0.0000	36.3177	3.4751	0.5618	0.0000	2.9134	0.1894	0.0450	0.0000	0.1443
2c	48.4579	3.3232	0.0858	45.0490	3.3806	0.6463	0.0106	2.7237	0.1708	0.0512	0.0007	0.1189
2g	35.7126	3.0745	0.0036	32.6344	2.7155	0.6174	0.0066	2.0915	0.1543	0.0511	0.0005	0.1028
2s	42.3154	2.9368	0.0000	39.3786	2.3256	0.5800	0.0000	1.7456	0.1234	0.0475	0.0000	0.0759
2(exptl)^a	34.5	-	-	-	2.32	-	-	-	0.110	-	-	-

^a 参考文献⁹より引用した実験値。^b 参考文献¹⁶より引用した実験値。各分子のボルツマン分布を考慮すると **1(exptl)** の値は **1a** と **1g** の強度の重み付き平均値になるが、**2(exptl)** の値はほぼ **2g** で決まる。¹⁰

3.2.3. 遷移モーメントと双極子モーメント関数

次に、 $\mu_z(\Delta R)$ から $A_z(v)$ の由来を議論する。Figure 9 (a) と (b) には、分子 **1** と **2** の $\mu_z(\Delta R)$ をそれぞれ示した。どちらも上に凸の関数であり、平衡核間距離 $\Delta R = 0$ では傾き $M_{1,z}$ は正であるが、曲率 $M_{2,z}$ は負である。OH 結合モーメントの寄与を考慮すると、正の $M_{1,z}$ は OH 結合距離が $O^{\delta-}$ と $H^{\delta+}$ の分極を維持したまま伸びる性質に関連し、負の $M_{2,z}$ は $O^{\delta-}$ から $H^{\delta+}$ への電子移動によって分極が解消される性質に関連する。Figure 9 (a) では、ねじれ配座よりも重なり配座で $M_{1,z}$ が大きく、 $M_{2,z}$ の絶対値が小さくなる。さらに、置換基依存性に注目して Figure 9 (a) と (b) を比較すると分子 **2** の曲線は $M_{1,z}$ が大きいといえる。このような $\mu_z(\Delta R)$ の形状の違いが、 $A_z(v)$ の置換基および配座依存性を決定づけている。

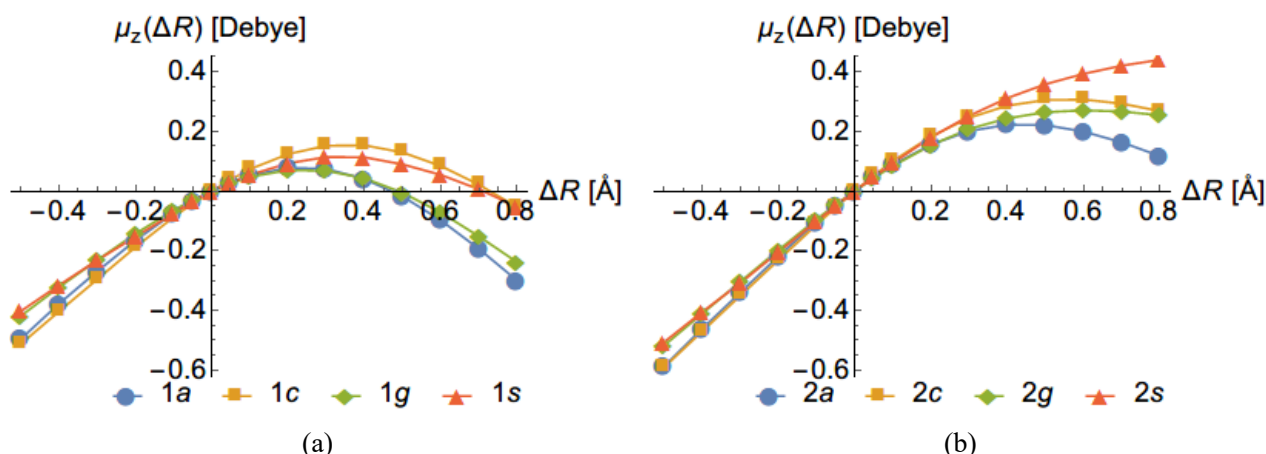


Figure 9. 双極子モーメント関数の z 成分 $\mu_z(\Delta R)$ 。(a) にはエタノール（分子 1）、(b) には 2,2,2-トリフルオロエタノール（分子 2）の配座異性体を示した。ただし、比較を容易にするため、どの曲線も平衡核間距離 $\Delta R = 0$ の値をゼロに揃えて示している。

式(70)のように 2 次のテイラー展開で μ_z を打ち切ったとき、遷移モーメント $\langle v | \mu_z | 0 \rangle$ は $\mathbf{M}_z \equiv (M_{1,z}, M_{2,z})$ と $\mathbf{I}_v \equiv (\langle v | \Delta R | 0 \rangle, \langle v | \Delta R^2 | 0 \rangle)$ ¹² の 2 つのベクトルの内積として表現できる。

$$\langle v|\mu_z|0\rangle \simeq M_{1,z} \langle v|\Delta R|0\rangle + M_{2,z} \langle v|\Delta R^2|0\rangle = \mathbf{M}_z \cdot \mathbf{I}_v \quad (89)$$

非調和振動子の低い振動準位への遷移モーメントが上記の項でよく再現できることは、低分子への半古典論による分析^{93,94}や水素結合系のモデル計算⁹⁵で示されている。OHの伸縮振動のポテンシャルエネルギー関数 $V(\Delta R)$ は置換基や配座に依存しない¹²ため、 $\langle v|\mu_z|0\rangle$ の配座依存性は $\mathbf{M}_z$ に含まれている。ここで、配座や置換基が異なる2つの分子AとBの $\mathbf{I}_v$ ベクトルは等しいとみなせば、それらの遷移モーメントの差分は次のようになる。

$$\langle v|\mu_z|0\rangle^A - \langle v|\mu_z|0\rangle^B \simeq (\mathbf{M}_z^A - \mathbf{M}_z^B) \cdot \mathbf{I}_v \quad (90)$$

もし、 $(\mathbf{M}_z^A - \mathbf{M}_z^B)$ ベクトルと $\mathbf{I}_v$ ベクトルが今考えている2次元の抽象空間で直交していれば、2つの分子の遷移モーメントは等しいといえる。このように、吸収強度の置換基および配座依存性は2種類のベクトルを使った図で議論できる¹²。

Figure 10 には、 $\langle v|\mu_z|0\rangle$ の大きさを議論するために $\mathbf{M}_z$ と $\mathbf{I}_v$ ベクトルを示した。まず、**1a**と**2a**の位置ベクトルを結んだ $(\mathbf{M}_z^{2a} - \mathbf{M}_z^{1a})$ ベクトルで置換基依存性を議論する。 $(\mathbf{M}_z^{2a} - \mathbf{M}_z^{1a})$ と $\mathbf{I}_1$ ベクトルの交差角は大きい、 $\mathbf{I}_v$ ($v \geq 2$)との交差角は小さい。ゆえに、Table 1 に示したように $A_z(1)$ は置換基に強く依存するが、 $A_z(v)$ ($v \geq 2$)は依存しない。

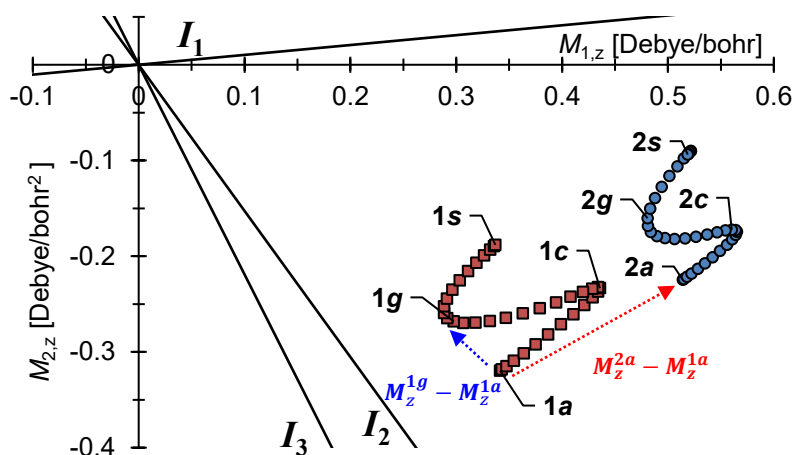


Figure 10. エタノール (分子 1) と 2,2,2-トリフルオロエタノール (分子 2)の配座異性体の z 軸方向双極子モーメントに関する $(M_{1,z}, M_{2,z})$ プロット。各プロット点は、 θ (C4-C3 結合と H2-O1 結合の二面角) を 180° から 0° まで 5° 刻みで変角させて作成した分子構造における計算値を示す。 $\mathbf{I}_v$ ベクトルは方向のみ正確に示しており、代表値として **1a** の計算値を用いた。

Figure 10 で $\mathbf{M}_z^{2a} - \mathbf{M}_z^{1a}$ ベクトルは右上を向いており、分子 1 よりも分子 2 の $\mu_z(\Delta R)$ は線形的である。この計算結果を OH 結合モーメントの寄与として考えると、分子 1 の CH_3 基が分子 2 では電子求引性の CF_3 基に置換されることによって水素原子の酸性度が増し、正電荷 $Q(\text{H2})$ を保ったまま OH 結合が乖離する傾向が強くなることを意味する。OH 基の酸性度と $\mu_z(\Delta R)$ の線形性の関係は 先行研究でも示されており^{10,96,97}、このような化学的特徴は水素原子核の変位に対して電子密度が部分的に追従する描像^{56,98-100}に基づく。

配座依存性は置換基依存性よりも複雑であり、詳細な分析が必要である。**1a**と**1g**の位置ベクトル

ルを結んだ $\mathbf{M}_z^{1g} - \mathbf{M}_z^{1a}$ ベクトルは、 $\mathbf{I}_1$ ベクトルとほぼ垂直である一方で $\mathbf{I}_v$ ($v \geq 2$) ベクトルとの交差角は小さい。式(90)によると、交差角の大小関係は $A_z(v)$ の配座依存性が基音強度では小さく、倍音強度では大きくなる Table 1 の計算結果と一致する。この配座依存性は $M_{1,z}^{1g}$ と $M_{2,z}^{1g}$ の絶対値がどちらも $1a$ の値よりも小さいことによる。 $1a$ と比べ、 $1g$ は $O^{\delta-} - H^{\delta+}$ の分極が平衡核間距離で弱く、OH 結合距離が伸びても $O^{\delta-}$ から $H^{\delta+}$ への電子密度の移動量 (charge flux) も小さいといえる。

Figure 10 からは $M_{2,z}^{1s} > M_{2,z}^{1g}$ であることや、 $M_{1,z}^{1c}$ や $M_{2,z}^{1c}$ は分子 **1** の他の配座よりも $2a$ の値に近いことが読み取れる。 $M_{1,z}$ や $M_{2,z}$ においては、不安定な重なり配座である $1c$ や $1s$ は分子 **2** に近い電氣的性質を示すことがわかる。

次節以後では、まず分子 **1** の 4 つの配座異性体に注目し、 $M_{1,z}$ と $M_{2,z}$ の配座依存性を解釈する。次に、置換基依存性を議論するため、分子 **1** と比較しつつ分子 **2** の分析を行う。

3.2.4. 配座依存性に関する議論

3.2.4.1. AIM による双極子モーメントの分割

Figure 11 には、分子 **1** の $M_{1,z}$ と $M_{2,z}$ を原子領域内の分極の寄与 (atomic dipole) の総和 $\mu_{p,z}$ と、原子電荷の寄与 (結合モーメント) の総和 $\mu_{c,z}$ に AIM で分割した結果を示す。 $M_{1,z}$ と $M_{2,z}$ の配座依存性は主に $\mu_{c,z}$ で決定され、 $\mu_{p,z}$ の配座依存性は小さいといえる。

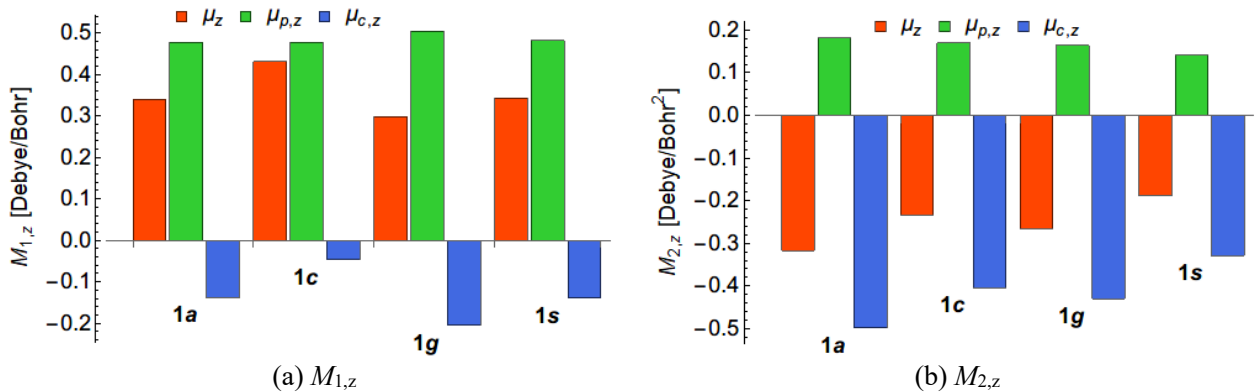


Figure 11. エタノール (分子 **1**) の配座異性体の双極子モーメントの z 方向成分に関する (a) 1 階微分 $M_{1,z}$ と (b) 2 階微分 $M_{2,z}$ 。ここで μ_z と $\mu_{p,z}$ 、 $\mu_{c,z}$ はそれぞれ分子の双極子モーメント、atomic dipole の寄与の和、結合モーメントの和に関する成分を示す。

次に、atomic dipole への各原子の寄与 $\mu_{p,z}(A)$ や、結合モーメントへの各結合の寄与 $\mu_{c,z}(A-B)$ に分けて、それらの傾き $M_{1,z}$ と曲率 $M_{2,z}$ を考える。式(70)のように ΔR に関する 2 次のテイラー展開で近似すると、次式を得る。

$$\mu_{p,z}(A) \simeq M_{0,z}(A) + M_{1,z}(A)\Delta R + M_{2,z}(A)\Delta R^2 \quad (91)$$

$$\mu_{c,z}(A-B) \simeq M_{0,z}(A-B) + M_{1,z}(A-B)\Delta R + M_{2,z}(A-B)\Delta R^2 \quad (92)$$

Figure 12 (a) には $M_{1,z}(A)$ を、Figure 12 (b) には $M_{2,z}(A)$ の値を分子 **1** について示した。Figure 11 に示した分子全体の $\mu_{p,z}$ が配座にあまり依存しないため、各原子の寄与 $\mu_{p,z}(A)$ も配座にあまり依存しないことがわかる。

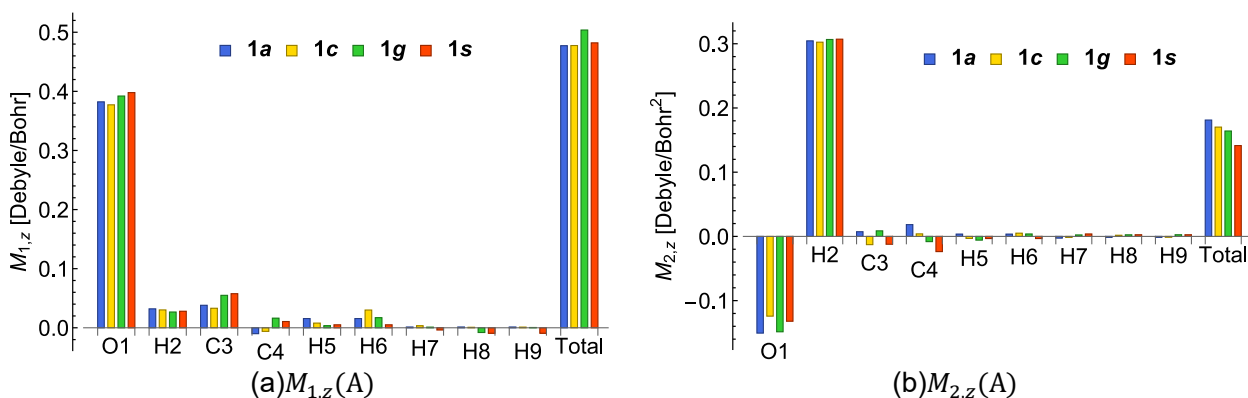


Figure 12. エタノール(分子 1)の配座異性体の atomic dipoles $\mu_{p,z}(A)$ に関する (a) 1 次の展開係数 $M_{1,z}(A)$ と (b) 2 次の展開係数 $M_{2,z}(A)$ 。“Total”は各原子の寄与の総和であり、分子全体の値を示す。

一方、Figure 13 (a) には $M_{1,z}(A - B)$ を、Figure 13 (b) には $M_{2,z}(A - B)$ の値を分子 1 について示した。 $M_{1,z}$ の配座依存性は、主に 2 種類の特徴によるといえる。1 つめの特徴は、 $M_{1,z}(\text{H2})$ と $M_{1,z}(\text{C3} - \text{O1})$ がねじれ配座では重なり配座よりも小さいことであり、2 つめの特徴は $M_{1,z}(\text{C4} - \text{C3})$ の符号が $\theta = 90^\circ$ を境に反転することである。後者の説明としては、どの配座でも OH 結合の伸長によって C4 原子から C3 原子へ電子移動するが、C4-C3 結合軸の方向が配座によって異なるため、 $M_{1,z}(\text{C4} - \text{C3})$ の符号が $\theta = 90^\circ$ を境に反転すると考えられる。

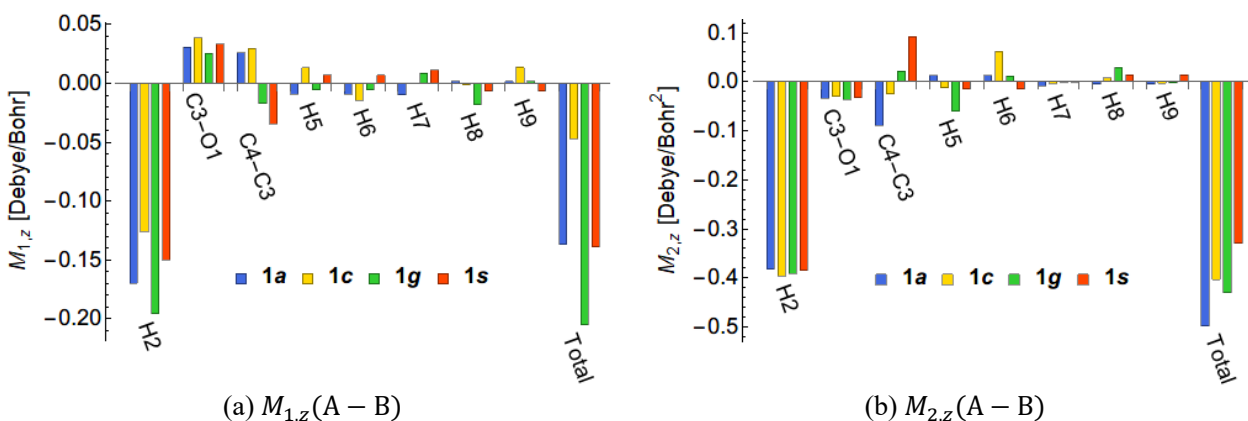


Figure 13. エタノール (分子 1) の配座異性体の結合モーメント $\mu_{c,z}(A - B)$ に関する (a) 1 次の展開係数 $M_{1,z}(A - B)$ と (b) 2 次の展開係数 $M_{2,z}(A - B)$ 。“Total”は各結合モーメントの総和であり、分子全体の値を示す。OH や CH のような末端の結合の場合は、 $M_{1,z}(\text{H} - \text{O}) = M_{1,z}(\text{H})$ や $M_{1,z}(\text{H} - \text{C}) = M_{1,z}(\text{H})$ であるので、単に $M_{1,z}(\text{H})$ と略記をした。この略記は $M_{2,z}(A - B)$ についても同様である。

$M_{1,z}$ と比較して、Figure 13 (b) の $M_{2,z}$ は配座にあまり依存しない。 $M_{2,z}(\text{C4} - \text{C3})$ は **1a** から **1s** にへの内部回転に応じて増加する傾向と、**1c** が大きな正の $M_{2,z}(\text{H6})$ を示し、**1g** が負で絶対値の大きな $M_{2,z}(\text{H5})$ を示す傾向がある。

3.2.4.2. OH 結合の議論

議論の詳細に入る前に、まず **1a** を例とした電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の形状を Figure 14 に示す。この等高線図をみると、分子の $\rho(\mathbf{r})$ は原子核を中心とした球状の分布の和に似ていることがわかる。ここ

で、図中には CC 結合と CO 結合についてのみ、AIM 法で結合軸上における原子の領域の境界点を示す Bond Critical Points (BCPs) の座標を X の記号で示している。

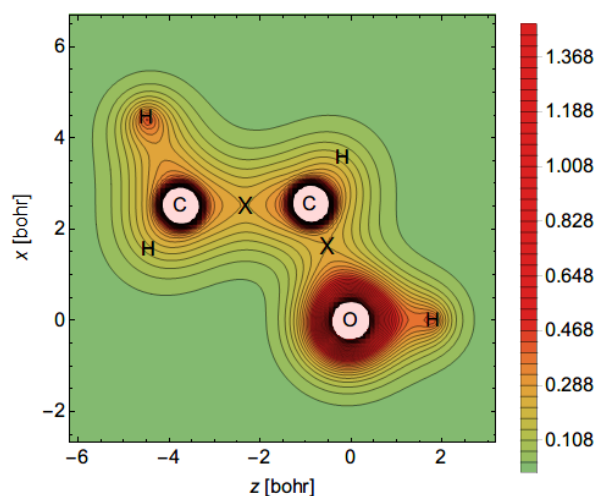


Figure 14. **1a** の平衡構造における電子密度 [a.u.]。原子の座標は原子記号で示したが、BCP の座標は CC 結合と CO 結合についてのみ “X” で示した。

Figure 14 に示した $M_{1,z}(A-B)$ と $M_{2,z}(A-B)$ の配座依存性を議論するため、OH 伸縮振動によって平衡構造における $\rho(\mathbf{r})$ から変化する電子密度の量を $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ として Figure 15 と Figure 16 に示す。2 原子分子の化学結合形成における各原子の電子密度の角度的な歪みは、Bader ら¹⁰¹の研究で計算されているが、本研究でも多原子分子について OH 結合長の変化による摂動による同様の歪みが計算されている。

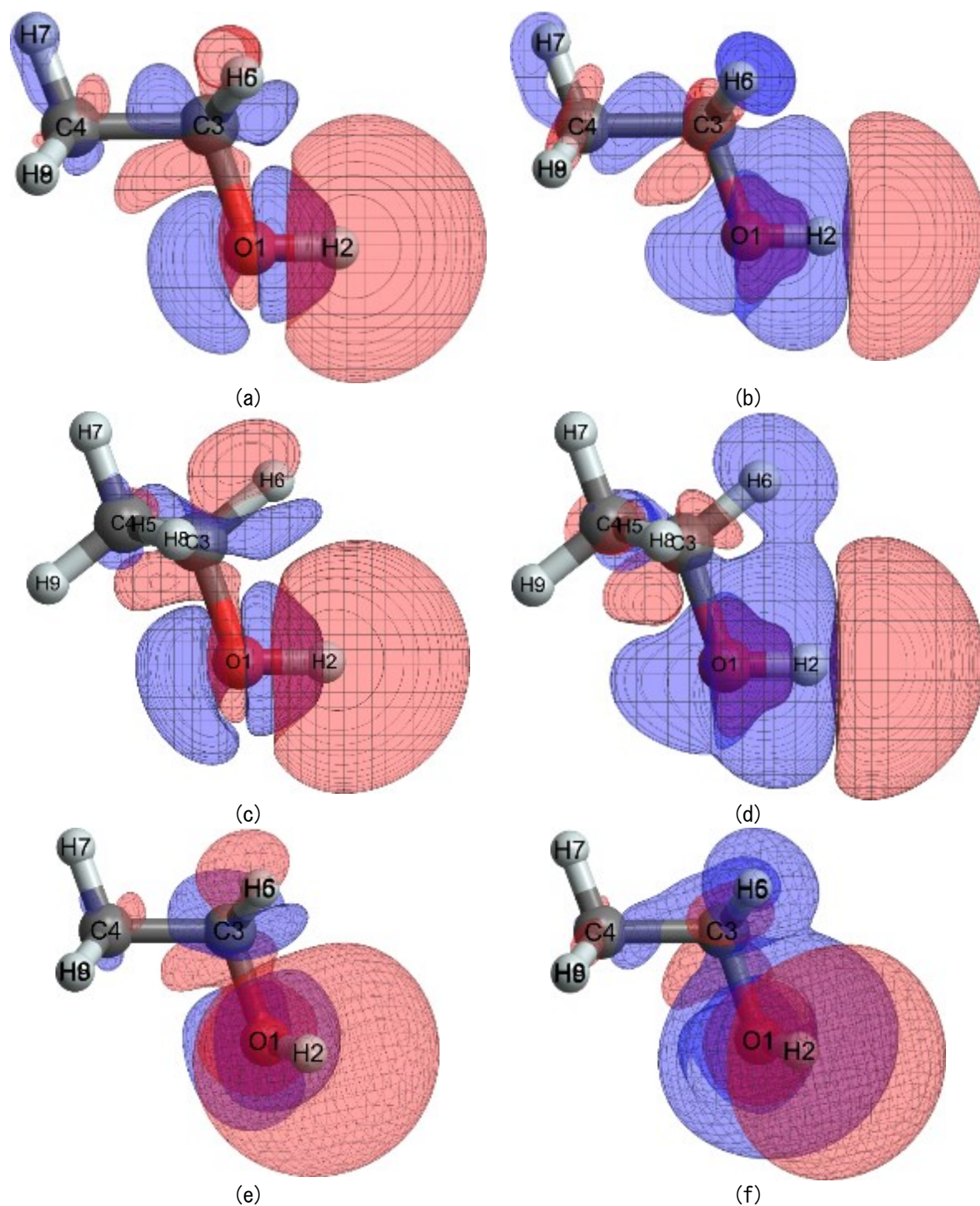


Figure 15. OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分 (isosurface = ± 0.0005 [a.u.], 赤: 正值, 青: 負値). (a) と(b) は xz 平面における $\rho^{(1)}(r) \equiv \partial \rho(r) / \partial (\Delta R)$ と $\rho^{(2)}(r) \equiv \partial^2 \rho(r) / (\partial \Delta R)^2$ を **1a** について示した。(c) と(d) には同様に **1c** について $\rho^{(1)}(r)$ と $\rho^{(2)}(r)$ を示した。(e) と(f) は **1c** についてエチル基に注目し、C4-C3-O1 結合面を紙面にとって $\rho^{(1)}(r)$ と $\rho^{(2)}(r)$ を示した。

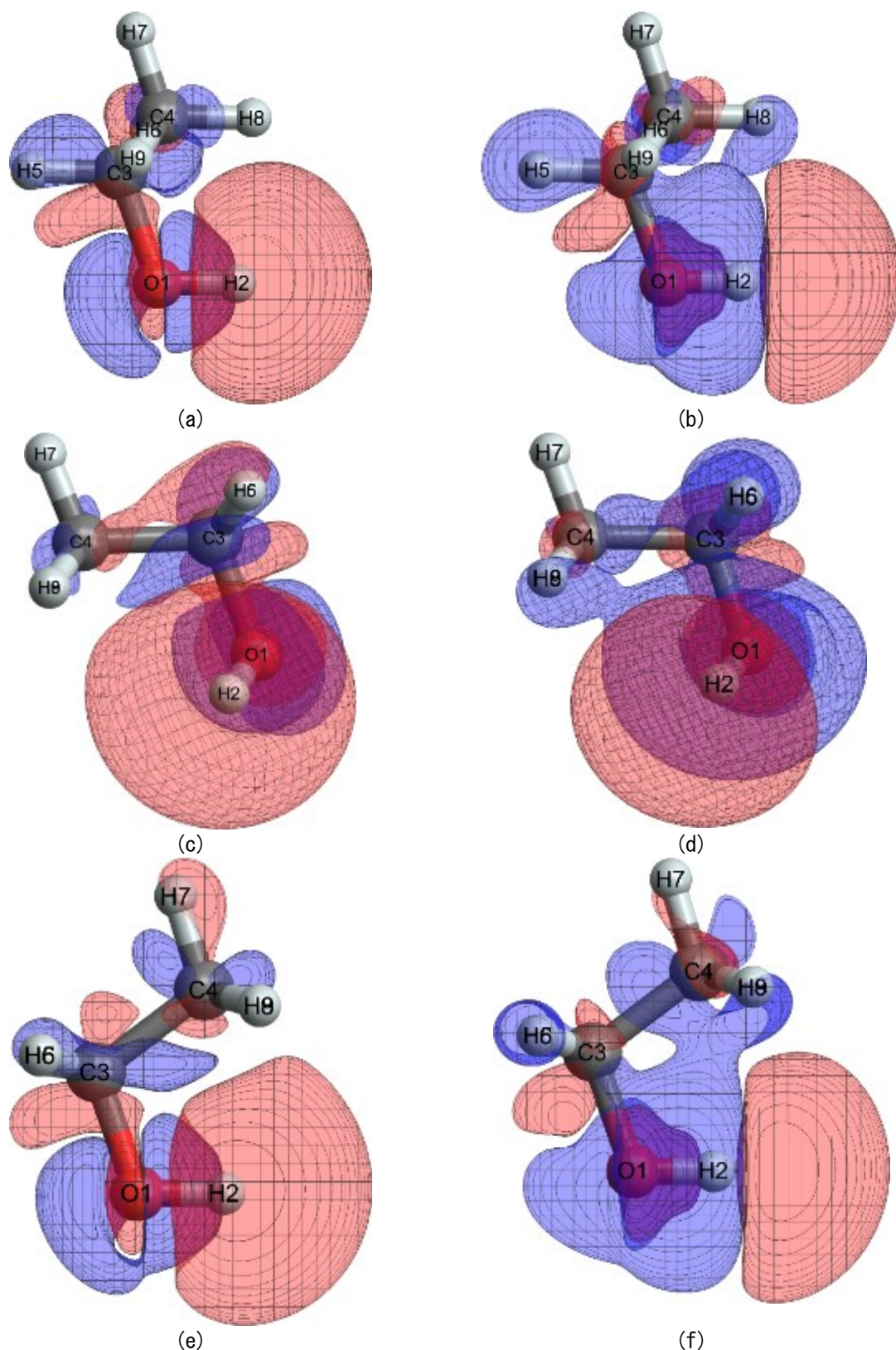


Figure 16. OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分 (isosurface = ± 0.0005 [a.u.], 赤: 正值, 青: 負値). (a) と (b) は xz 平面における $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \partial \rho(\mathbf{r}) / \partial (\Delta R)$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \partial^2 \rho(\mathbf{r}) / (\partial \Delta R)^2$ を **1g** について示した。(c) と (d) には **1g** のエチル基に注目し、C4-C3-O1 結合面を紙面にとって $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を示した。(e) と (f) は xz 平面における $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を **1c** について示した。

式(80)に示した $\mathbf{r}'$ における外部ポテンシャルの1階微分 $v^{(1)}(\mathbf{r}')$ は、H2 原子核の小さな変位 ΔR によるもので、H2 原子の正の z 軸方向に置かれた点双極子モーメントによるポテンシャルエネルギーに等しい¹⁰²。

$$v^{(1)}(\mathbf{r}') = -\frac{1}{r_{\text{H}}'^2} Z_{\text{H}} \cos \theta' \quad (93)$$

ここで、 r_{H}' と θ' は動径方向の距離と天頂角であり、位置ベクトル $\mathbf{r}'$ は H2 原子を原点とする。摂動 $v^{(1)}(\mathbf{r}')$ は式(76)の線形応答関数によって伝搬する、参照点 $\mathbf{r}$ における電子密度の変化を生じる。H2 原子の周りの $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ は、小さい r_{H}' と短い伝搬距離 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ によって $v^{(1)}(\mathbf{r}')$ の形状を強く反映する。

電子-電子の相互作用を通じて、 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ には直接的な(through-space)の相互作用のみならず、間接的な(through-bond) の効果も含まれる。Figure 15 で O1 と H2 原子領域の $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ の角度依存性に注目すると、3 つの特徴が見てとれる。1 目の特徴は O1 原子の周囲で、 $2p_z$ 原子軌道の 2 乗で表される d_{z^2} 様の電子密度の減少、2 目の特徴は H2 原子の周囲で増加する $1s$ 軌道の 2 乗で表現される s 軌道様の成分、3 目の特徴は O1 原子周りで、 $d_{x^2+y^2}$ 様にわずかに角度に依存した電子密度の増加であり、これは、式(77) の 2 電子積分項の寄与による SCF 効果に起因する。これらの OH 基周辺の電子密度の変化は M_{1z} を減少させる方向に寄与する。

次に、H2 原子周辺の電子密度の変化 $\rho_{\text{H2}}(\mathbf{r})$ に注目し、 $1s$ 原子軌道 $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ の核座標微分を用いて議論する。 $\rho_{\text{H2}}(\mathbf{r})$ の主成分は $1s$ 原子軌道で近似でき、 $\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = N_{1s} \exp[-\alpha\{x^2 + y^2 + (z - R_{\text{eq}} - \Delta R)^2\}^{1/2}]$ となる。ただし、 α は軌道指数であり、 $N_{1s} \equiv \sqrt{\alpha^3/\pi}$ は規格化定数、 $R_{\text{eq}} + \Delta R$ は H2 原子核の z 座標である。ここで、H2 原子の電子数を p とすると、 $\rho_{\text{H2}}(\mathbf{r})$ は $\rho_{\text{H2}}(\mathbf{r}) \approx p\varphi_{1s}^2(\mathbf{r})$ となる。エタノールは相対的に酸性度が低い分子であり、 $\rho_{\text{H2}}(\mathbf{r})$ の形状は H2 原子核の移動に追従して変化しやすい。したがって、 $\partial p / \partial \Delta R \approx 0$ とみなせ、OH 結合の分極による H2 原子の正電荷は ΔR に応じて急激に減少する。この $\rho_{\text{H2}}(\mathbf{r})$ の理論的モデルから、 ΔR による $\rho_{\text{H2}}(\mathbf{r})$ の一階微分は

$$\rho_{\text{H2}}^{(1)}(\mathbf{r}) \approx 2p\varphi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \Delta R} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) = 2pN_{1s}^2 \alpha e^{-2\alpha r} \cos \theta' \quad (94)$$

となる。 $\rho_{\text{H2}}^{(1)}(\mathbf{r})$ は p に比例し、その角度依存性は式(93)の $v^{(1)}$ に等しい。

平衡構造における H2 原子の原子電荷 $Q_0(\text{H2})$ は、原子核の正電荷 Z_{H} と電子の負電荷 p の和であるから $Q_0(\text{H2}) \approx Z_{\text{H}} - p$ である。 $Q_0(\text{H2})$ は変位で原子電荷を展開したときのゼロ次の項に相当する。

$$Q(\text{H2}) \approx Q_0(\text{H2}) + Q_1(\text{H2})\Delta R + Q_2(\text{H2})\Delta R^2 \quad (95)$$

$Q_0(\text{H2})$ を計算するとねじれ配座の値 (**1a**: 0.537 e, **1g**: 0.533 e) は重なり配座の値 (**1c**: 0.546 e, **1s**: 0.542 e) よりも小さくなる。ゆえに、ねじれ配座は重なり配座よりも、相対的に分極が小さく、 p が大きいといえる。式(94)の議論から、ねじれ配座は大きな $\rho_{\text{H2}}^{(1)}(\mathbf{r})$ を持ち、したがってより負の charge flux $Q_1(\text{H2})$ を持ち、電子密度がより強く追従する傾向がある。これら $Q_1(\text{H2})$ の計算値 (**1a**: -0.330 e/bohr, **1g**: -0.333 e/bohr, **1c**: -0.325 e/bohr, **1s**: -0.328 e/bohr) は結合モーメントの計算値による議論と矛盾せず、Figure 13 (a) に示したねじれ配座の $M_{1,z}(\text{H2}) = Q_0(\text{H2}) + Q_1(\text{H2})R_{\text{e}}$ は重なり配座よりも負で絶対値が大きい値となる。

$\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ が正の領域では、電子密度は ΔR の増減に関わらず増加する。積 $v^{(1)}(\mathbf{r}') \times v^{(1)}(\mathbf{r}'')$ への2次(非線形)の応答を示す式(81)の第一項は、 d_{z^2} 様とs様の角度分布の両方を作るが、第二項はH2原子を中心としたz軸を主軸とする四重極型の摂動 $v^{(2)}(\mathbf{r}')$ への線形応答を示す¹⁰²。

$$v^{(2)}(\mathbf{r}') = -Z_H \left\{ \frac{3 \cos^2 \theta' - 1}{r_H'^3} - \frac{4\pi}{3} \delta^{(3)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_H) \right\} \quad (96)$$

ただし、第2項には、空間固定座標系に必要なH2原子上の3次元デルタ関数が含まれている。Figure 15 (b) は上記の説明に関連した現象を $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ について示している。つまり、 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ はH2原子の右側とO1-H2結合領域の両方で増加し、H2原子の周辺では減少する。先に示したモデルによると、 $\rho_{H2}^{(2)}(\mathbf{r})$ は次のように近似できる。

$$\begin{aligned} \rho_{H2}^{(2)}(\mathbf{r}) &\approx 2p \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial \Delta R^2} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) + \left\{ \frac{\partial}{\partial \Delta R} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \right\}^2 \right] \\ &= 2p N_{1s}^2 e^{-2\alpha r} \left\{ \left((2\alpha^2 - \frac{\alpha}{r}) \cos^2 \theta' - \frac{\alpha}{r} \right) \right\} \end{aligned} \quad (97)$$

この関数は d_{z^2} 様とs様の角度分布を持ち、値は p に比例する。それゆえ、 $Q_0(H2)$ と $Q_2(H2)$ は p を通じて比例関係にあると考えられる。

ねじれ配座は p が大きく、式(97)によると $Q_2(H2)$ も大きいといえる。 $Q_2(H2)$ の計算値は(1a: 0.136 e/bohr², 1g: 0.136 e/bohr², 1c: 0.132 e/bohr², 1s: 0.134 e/bohr²)であり、このモデルに一致する。

$Q_2(H2)$ と $Q_1(H2)$ の符号は異なるため、 $M_{2,z}(H2) = Q_1(H2) + Q_2(H2)R_e$ の右辺2つの項はほとんど打ち消し合う。それゆえ、 $M_{2,z}(H2)$ はFigure 13 (b)のようにほとんど配座に依存しない。

ここまでの議論で示したように、 $Q_1(H2)$ と $Q_2(H2)$ の配座依存性は平衡構造における分極 $Q_0(H2)$ の大きさを反映する。OH結合が強く分極し、酸性度が強い重なり配座は、Figure 8に示したように不安定でイオン結合性の大きなOH結合を含むといえる。

3.2.4.3. CO 結合の議論

正電荷を持つH2原子がO1原子から離れると、O1原子上の電子は不安定化し、H2原子だけでなくC3原子にも電子が移動し、新たな電子化学ポテンシャルの平衡に到達する。Figure 15とFigure 16からは、すべての配座異性体でCO結合軸上の $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ が増加することがわかった。前節の議論から、重なり配座では、O1原子周辺の電子はOH伸縮によってより不安定化し、H2原子ではなくC3原子に移動する傾向があることがわかる。これにより、ねじれ配座はより正で大きい $M_{1,z}(H2)$ と $M_{1,z}(C3 - O1)$ の値を持ち、それゆえFigure 13 (a)のように分子全体の $M_{1,z}$ も正で大きくなる。

3.2.4.4. CC 結合の議論

次にC4-C3結合の寄与を考える。C4-C3結合はFigure 13で大きな配座依存性を示す。 $M_{1,z}(C4 - C3)$ と $M_{2,z}(C4 - C3)$ のどちらも、1aから1sにかけて連続的に変化し、符号は $\theta = 90^\circ$ で逆転する。これら結合モーメントのz成分は結合電荷と核座標のz座標の差分($z_{C4} - z_{C3}$)の積で計算でき、次式のようになる。

$$M_{n,z}(C4 - C3) = Q_n(C4|C3)(z_{C4} - z_{C3}) \quad (98)$$

ただし、 $n = 0, 1, 2$ である。Figure 17を見ると、 $Q(C4|C3)$ の傾きと曲率は、実質的に配座に依存しない。一方、($z_{C4} - z_{C3}$)の値はTable 2に示したとおり変化するため、 $M_{1,z}(C4 - C3)$ と $M_{2,z}(C4 - C3)$ の配座依存性は内部回転による幾何学的な効果によるものと示唆される。

$Q_0(\text{C4}|\text{C3})$ の配座依存性は、アノマー効果の説明に用いられる立体電子効果^{20,92}で説明できる。ここで、立体電子効果とは酸素原子の sp^3 混成軌道の孤立電子対 n_O が隣接する反結合性の σ^* 軌道に供与されることで安定化する効果を示す。Figure 6 に示した構造をみると、 $\text{n}_\text{O} \rightarrow \sigma_{\text{C4}-\text{C3}}^*$ の供与は、**1g** よりも **1a** のほうが C4-C3 結合が OH 結合のアンチペリプラナー位に位置するため強いといえる。この立体電子効果により、 $Q_0(\text{C4}|\text{C3})$ は **1g** で小さく、**1a** で大きくなる (Figure 17)。

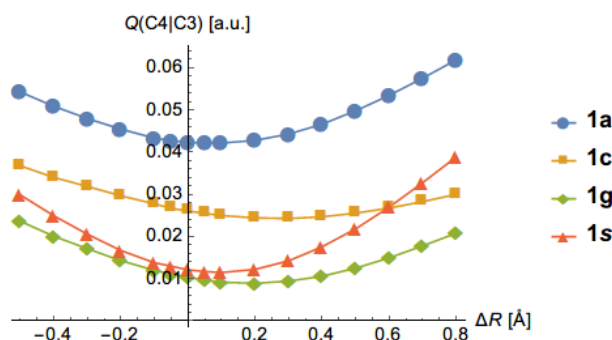


Figure 17. エタノール（分子 1）の配座異性体における結合電荷 $Q(\text{C4}|\text{C3})$ の ΔR 依存性

Table 2. エタノール（分子 1）の配座異性体における CC 結合距離と C3 から C4 原子への位置ベクトルの z 成分 [bohr].

	1a	1c	1g	1s
C4-C3 結合距離	2.86	2.87	2.88	2.87
z 成分	-2.86	-1.60	0.89	2.12

$Q(\text{C4}|\text{C3})$ の傾きが配座に強く依存しない理由を明らかにするため、C4-C3 結合まわりの $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ に注目して議論する。Figure 15 と Figure 16 では、C3 原子付近の $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ は $\text{d}_{x^2-z^2}$ 様の四重極型の分極を示しており、これは O1 と C3 原子間の through-bond 相互作用によるものといえる。Figure 15 と Figure 16 の配座異性体間で C4-C3 結合上の $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ を比較すると、C4 原子上の分極は C3 原子上とは逆符号の角度分布を維持したまま内部回転する。この四重極型の分極が逆符号になる現象は、C3 と C4 原子付近で変分的に安定化するように電子密度が歪んだ結果と解釈できる。C4-C3 結合領域の $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ は through-bond 相互作用によるため配座異性体間で類似の分極パターンを示し、その結果として $Q(\text{C4}|\text{C3})$ の傾きに配座依存性が小さくなると考えられる。

Figure 15(b) と Figure 16(f) のどちらでも、 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ は C4-C3 結合領域で負であり、炭素原子核付近では正である。したがって、OH 伸縮振動の摂動のもとで C4-C3 共有結合は、 ΔR の増減に関わらず弱まるといえる。この結合が弱まる傾向は配座によらないため、 $M_{2,z}(\text{C4} - \text{C3})$ の配座依存性は主に内部回転による幾何学的な効果によるものと考えられる。

3.2.4.5. CH 結合の議論

Figure 13 (b) において、**1g** の $M_{2,z}(\text{H5})$ や **1c** の $M_{2,z}(\text{H6})$ の絶対値が、他の配座異性体の値よりも顕著に大きくなる理由を考える。ここで特に H5 原子に注目し、Figure 18 に示した原子電荷を確認すると、**1g** では $Q_0(\text{H5})$ と $Q_1(\text{H5})$ 、 $Q_2(\text{H5})$ のいずれも相対的に大きく、H5 原子の電子密度が減少しやすいといえる。このことは、Figure 16 (a)(b) で $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ や $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ が H5 原子周辺で負である傾向が強いことと一致する。Figure 6 に示したように **1g** の H5-C3 結合は OH 結合と反平行 (antiperiplanar 位) の方向に伸びているため、 ΔR の増加によって OH 結合モーメントが大きくなると H5-C3 結合領域の電子は不安定化しやすい特徴がある。また、Sanderson の電気陰性度均等化

の原理^{22,25-28}によれば、OH 結合モーメントの増加による H5 原子周りの外部ポテンシャルの不安定性を相殺し、再び分子全体で化学ポテンシャルが新しい一定の平衡値になるまで H5 原子から C3 原子へ電子密度が移動する。これにより、**1g** では $M_{2,z}$ (H5) の絶対値が顕著に大きくなると解釈できる。同様の解釈は **1c** の H6 についても成立する。

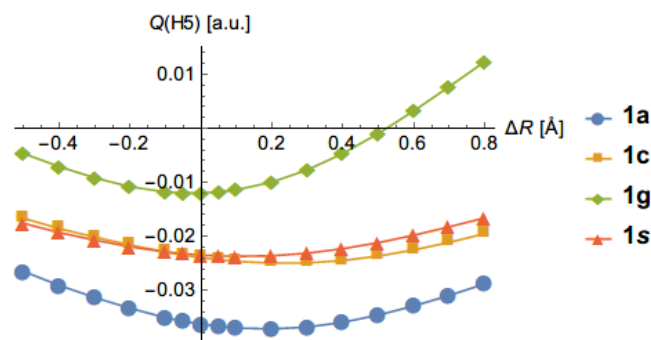


Figure 18. エタノール（分子 1）の配座異性体における原子電荷 $Q(\text{H5})$ の ΔR 依存性

$Q_0(\text{H5})$ の配座依存性は立体電子効果でも解釈できる。Figure 18 に示したとおり、**1a** は **1g** よりも $Q_0(\text{H5})$ の負電荷が大きく、相対的に強く $n_o \rightarrow \sigma_{\text{H5-C3}}^*$ の供与が生じるといえる。一方、**1g** では $\sigma_{\text{C4-C3}}^* \leftarrow n_o$ が供与されるため、Figure 17 の $Q_0(\text{C4}|\text{C3})$ は **1a** よりも **1g** で負電荷が大きくなる。

3.2.5. 置換基依存性に関する議論

最後にエタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールの比較によって、Figure 10 に示した $M_{1,z}$ と $M_{2,z}$ の置換基依存性の由来を議論する。まず、AIM 法で 2,2,2-トリフルオロエタノール分子全体の $M_{1,z}$ と $M_{2,z}$ を、atomic dipole $\mu_{p,z}$ と原子電荷の寄与 $\mu_{c,z}$ に分割すると、Figure 19 のようになる。エタノールと同様に原子電荷の寄与 $\mu_{c,z}$ が配座依存性を決定付けることがわかる。エタノールと比較すると、2,2,2-トリフルオロエタノールは $M_{1,z}$ と $M_{2,z}$ のどちらでも $\mu_{c,z}$ の寄与が正の方向に変化していることがわかる。

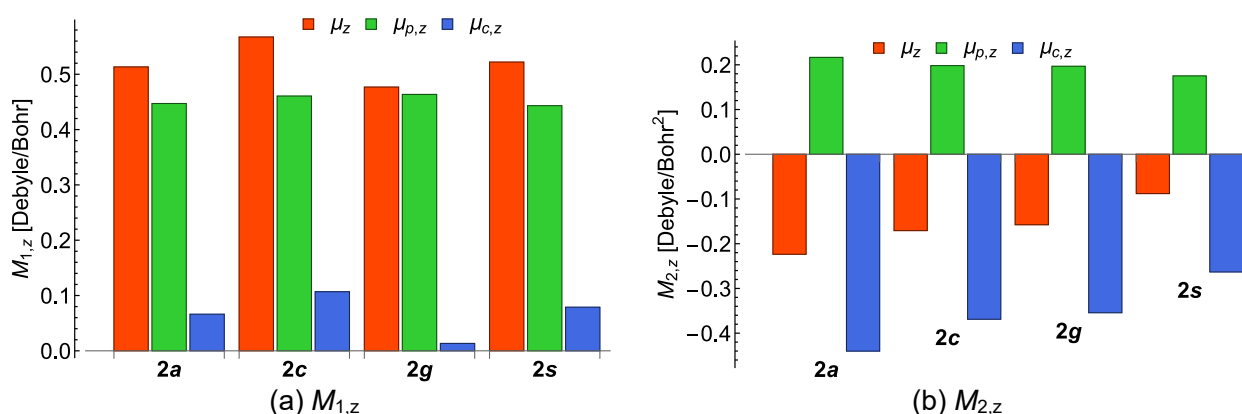


Figure 19. 2,2,2-トリフルオロエタノール（分子 2）の配座異性体の双極子モーメントの z 方向成分に関する (a) 1 階微分 $M_{1,z}$ と (b) 2 階微分 $M_{2,z}$ 。ここで μ_z と $\mu_{p,z}$ 、 $\mu_{c,z}$ はそれぞれ分子の双極子モーメント、atomic dipole の寄与の和、結合モーメントの和に関する成分を示す。

Figure 20 には $\mu_{c,z}$ への結合の寄与を示した。2,2,2-トリフルオロエタノールの Figure 20 と、エタノールの Figure 13 を比較すると、主に OH 結合の寄与 $M_{1,z}(\text{H2})$ と $M_{2,z}(\text{H2})$ が異なるといえる。まず、 $M_{1,z}(\text{H2})$ に注目する。Figure 20(a) のように 2,2,2-トリフルオロエタノールの $M_{1,z}(\text{H2})$ は **2a** を除いて正であり、これによって分子全体の $\mu_{c,z}$ の寄与も正になる。正の $M_{1,z}(\text{H2})$ は、OH 結合距離の伸長に応じて OH 結合モーメントが増大することを意味し、強い電気求引性の CF_3 基によって OH 基の酸性度が高まるためと解釈できる。2,2,2-トリフルオロエタノールではエタノールと異なり、 $M_{1,z}(\text{H2})$ は **2a** から **2s** にかけて単調増加する。

次に、 $M_{2,z}(\text{H2})$ に注目する。エタノールでは $M_{2,z}(\text{H2})$ は配座にあまり依存しないが、2,2,2-トリフルオロエタノールの $M_{2,z}(\text{H2})$ は比較的配座に依存して変化し、**2g** と **2s** で大きくなる (Figure 20(b) を参照)。2,2,2-トリフルオロエタノールの $M_{2,z}(\text{C4} - \text{C3})$ が、強く配座に依存する点はエタノールと同様である。分子の $M_{2,z}$ はエタノールよりも 2,2,2-トリフルオロエタノールのほうが大きいですが、これも $M_{1,z}$ と同様に OH 結合の寄与による。

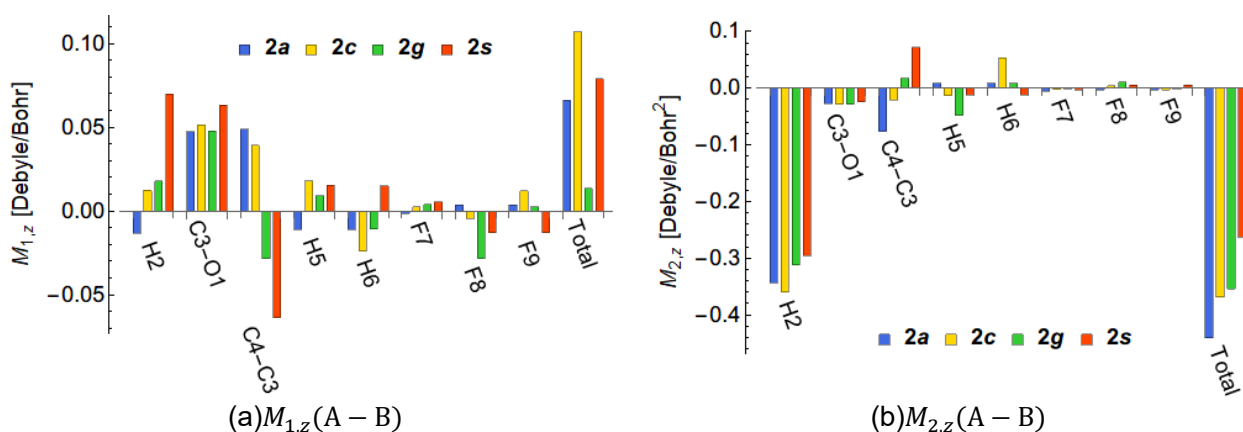


Figure 20. 2,2,2-トリフルオロエタノール (分子 2) の配座異性体の結合モーメント $\mu_{c,z}(\text{A} - \text{B})$ の (a) 1 次の展開係数 $M_{1,z}(\text{A} - \text{B})$ と (b) 2 次の展開係数 $M_{2,z}(\text{A} - \text{B})$ 。“Total” は各結合モーメントの総和であり、分子全体の値を示す。OH や CH のような末端の結合の場合は、 $M_{1,z}(\text{H} - \text{O}) = M_{1,z}(\text{H})$ や $M_{1,z}(\text{H} - \text{C}) = M_{1,z}(\text{H})$ であるので、単に $M_{1,z}(\text{H})$ と略記をした。この略記は $M_{2,z}(\text{A} - \text{B})$ についても同様である。

$M_{n,z}(\text{H2}) = Q_{n-1}(\text{H2}) + Q_n(\text{H2})R_e$ の関係を利用して $M_{1,z}(\text{H2})$ と $M_{2,z}(\text{H2})$ を議論するため、H2 原子の原子電荷 $Q(\text{H2})$ を Figure 21 に示す。Figure 21(a), (c) では 4 つの曲線はほぼ重なるため、配座依存性を明確化できるように平均値からの差分を Figure 21 (b) と (d) に示した。Figure 21 (d) を見ると、エタノールでは切片 $Q_0(\text{H2})$ が大きい配座異性体では、傾き $Q_1(\text{H2})$ も大きく、曲率 $Q_2(\text{H2})$ が小さい相関関係があることがわかる。一方、2,2,2-トリフルオロエタノールでは、 $Q_0(\text{H2})$ が大きい配座は重なり配座 (**2c** と **2s**) であるが、 $Q_1(\text{H2})$ が大きい配座は **2g** と **2s** であり、明確な相関関係はない。この違いは 2,2,2-トリフルオロエタノールでは、OH 結合と CF や CC 結合間の分子内静電相互作用が大きいと考えられる。この分子内静電相互作用は、アノマー効果の説明に用いられる静電モデル^{76,92} (**2g** で反平行になる CF 結合モーメントと OH 結合モーメントの間の静電相互作用によって、Figure 8 のように *gauche* 配座が安定化するとするモデル) と同じものであり、**2g** と **2s** の OH 結合モーメントを誘起し、OH 伸縮振動にともなう O1 原子から H2 原子への電子移動を抑制する。結果として、 $M_{1,z}(\text{H2})$ や $M_{2,z}(\text{H2})$ とそれらに関連する原子電荷の微分量が **2g** と **2s** で増加する。同じ静電相互作用によって、Figure 20(a) に示した **2g** の $M_{1,z}(\text{F8})$ も負で絶対値が大きくなる。

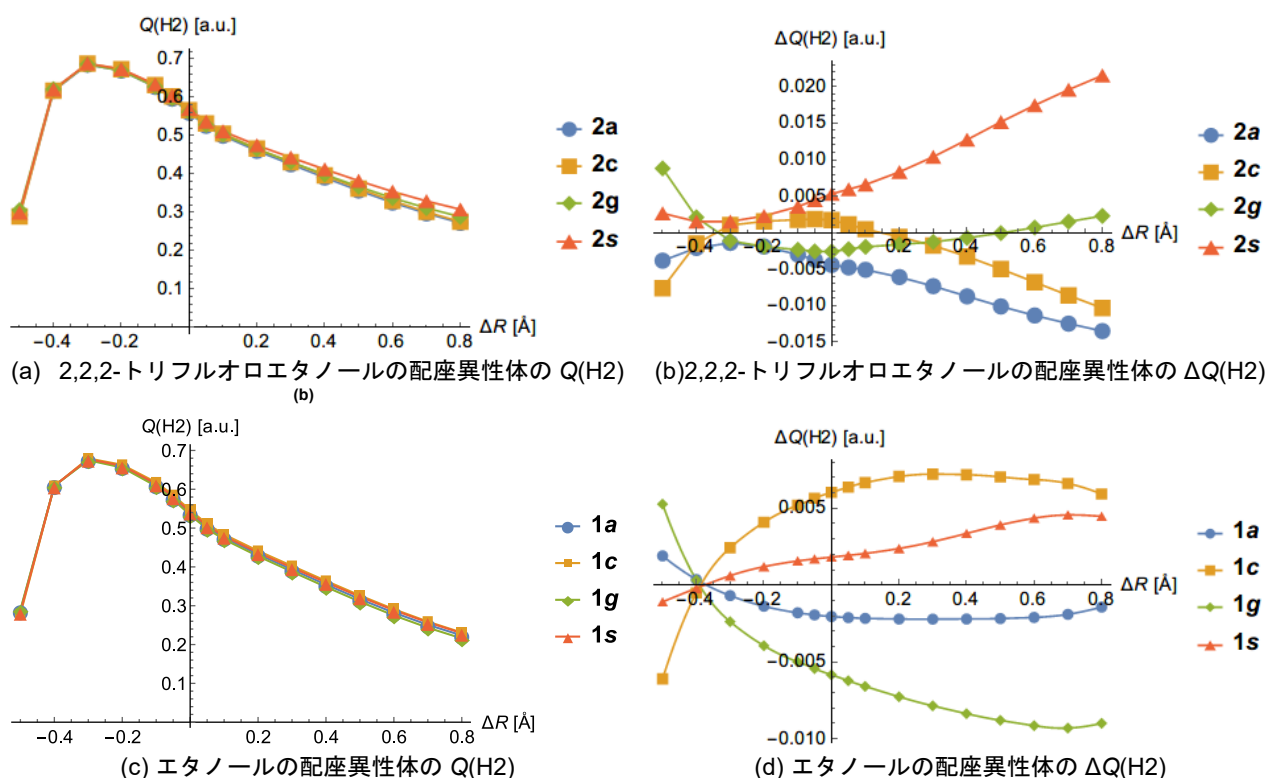


Figure 21. 2,2,2-トリフルオロエタノール (分子 2) とエタノール (分子 1) の配座異性体における H2 原子の原子電荷 $Q(H2)$ の ΔR 依存性。(a) と (c) は $Q(H2)$ を示し、(b) と (d) は 4 つの配座異性体の平均値からの差分 $\Delta Q(H2)$ を示す。

前述の OH 結合の寄与を除き、Figure 10 に示した双極子モーメント関数の z 成分はエタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールで類似の性質を示す。これは両分子の電子構造の類似性によると考えられる。電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を積分して計算される AIM 法の分割結果に加え、線形応答による $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ や $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ も同じ配座であればエタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールで類似の形状を示す (Figure 22、Figure 23 を参照)。

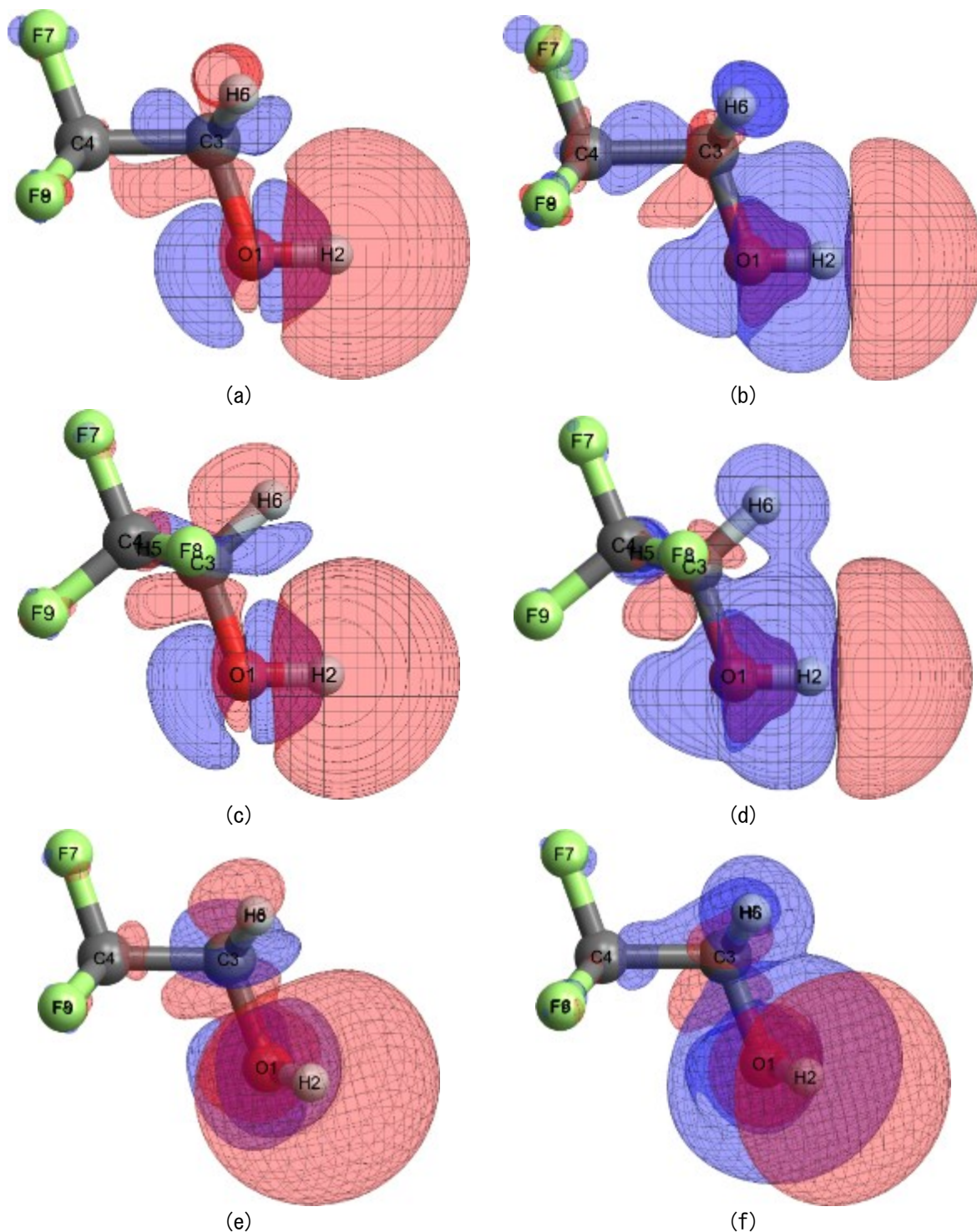


Figure 22. OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分 (isosurface = ± 0.0005 [a.u.], 赤: 正值, 青: 負値). (a) と (b) は xz 平面における $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \partial \rho(\mathbf{r}) / \partial (\Delta R)$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \partial^2 \rho(\mathbf{r}) / (\partial \Delta R)^2$ を **2a** について示した。(c) と (d) には同様に **2c** について $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を示した。(e) と (f) は **2c** について CF_3 基に注目し、 C4-C3-O1 結合面を紙面にとって $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を示した。

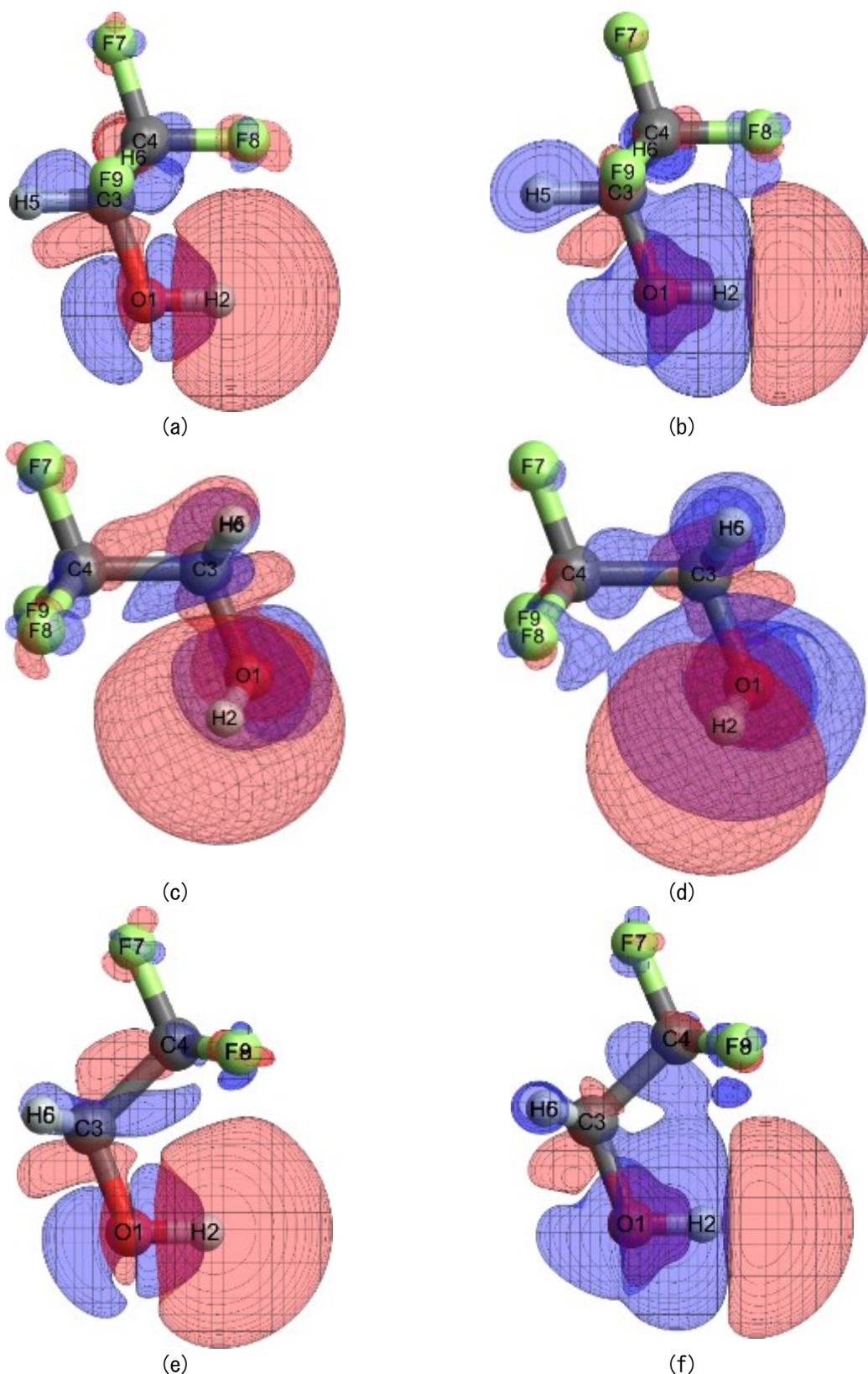


Figure 23. OH 結合距離の変位 ΔR に対する電子密度微分 (isosurface = ± 0.0005 [a.u.], 赤: 正值, 青: 負値). (a) と(b) は xz 平面における $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv \partial \rho(\mathbf{r}) / \partial (\Delta R)$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \partial^2 \rho(\mathbf{r}) / (\partial \Delta R)^2$ を **2g** について示した。(c) と (d) には **2g** の CF₃ 基に注目し、C4-C3-O1 結合面を紙面にとって $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を示した。(e) と(f) は xz 平面における $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を **2c** について示した。

3.3. 結論

本章では OH 伸縮振動について基音と低次の倍音($\Delta\nu = 1, 2, 3$) 遷移の強度をローカルモードモデルで計算し、置換基や配座の変化による影響を分析した。これらの遷移モーメントは機械的、電气的非調和性に分割できる。前者はほぼ共通であることから、後者を AIM 法と概念的密度汎関数法の線形応答関数による電子密度微分で議論した。その結果、隣接する置換基上のいくつかの結合モーメントが、OH 伸縮振動の低次倍音強度に構造に依存して重要な役割を果たすことがわかった。

エタノールと 2,2,2-トリフルオロエタノールの計算結果によると、倍音強度は大きな配座依存性を示したが置換基依存性は小さかった。この配座依存性は OH 基ではなく、エチル基の CC と CH 結合モーメントの応答が配座によって異なることに起因する。一次の電子密度微分の計算結果によると、2 つの炭素原子上では四重極様の分極が生じる。この CC 結合の周りの分極は、配座によらず類似のパターンを示すが、内部回転によって OH 結合に対する相対的な方向が変化するため配座依存性が生じる。電子密度微分によるもう一つの発見は、CH 結合モーメントの応答が配座に強く依存することである。OH 結合と CH 結合がアンチペリプラナー位にある場合、CH 結合の水素原子の周りの電子は、OH 結合の伸長によって誘起される静電ポテンシャルによって相対的に不安定化される。これにより、その他の配座と比べて水素原子から炭素原子へ電子が容易に移動する。

第 4 章

ポリンの CCH 変角の結合音強度の 炭素鎖長依存性の解析

直鎖ポリン分子 ($C_{2n}H_2$) は、赤外吸収スペクトルで結合音としては顕著に強い $\pi_g + \pi_u$ 結合音吸収を示す。本章では、この結合音をローカルな CCH 変角振動の第 1 倍音として計算し、その強い吸収は、酸性的なアセチレン水素の大振幅な変角振動とアセチレンユニットの数 n に依存して伸びる π 電子共役鎖の効果として解釈できることを明らかにした。 $n = 9$ までの $C_{2n}H_2$ の理論計算の結果、吸収強度は n に応じて着実に増加し、その増加速度は徐々に小さくなることがわかった。一方、振動波数の計算値は実験結果と一致して、すぐに収束する。この強度の n 依存性を解釈するため、局所的な CCH 変角による 2 次の電子密度変化を、線形および非線形寄与を含む線形応答関数を用いて解析した。結果、分極しやすい π 電子密度によって、変化量は大きいが強さには寄与しにくい δ_{xx-yy} 型と、変化量は小さいが強さには寄与しやすい σ 型の 2 種類の電子密度変化があることがわかった。興味深いことに、どちらの型の電子密度変化も Coulson と Longuet-Higgins の alternating polarity の法則に一致するジグザグの符号交替を示す。これらのアセチレン内、アセチレン間の電子密度分極は大きな分子軸方向の分子双極子モーメントを誘起し、 n とともに増加する吸収強度に大きく寄与する。

4.1. 計算方法

$\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収強度と波数の具体的な計算方法を記す。電子状態計算には GAMESS 2017⁸²を使い CAM-B3LYP/6-311++G(3d,3p)¹⁰³の DFT 計算を行ない、 $C_{2n}H_2$ ($n = 1 \sim 9$)について直線($D_{\infty h}$)構造で構造最適化を行った。構造最適化の結果は付録の Table 4 に示す。座標系の定義は Figure 5 に示した通りであり、 $C_{2n}H_2$ の分子軸方向を z 、それに垂直な方向を x, y としたうえで z 軸正の方向にある CCH を「右側」、 z 軸負の方向にある CCH を「左側」とし、それぞれ r と l の符号で区別する。また、本論文では $2n$ 個の炭素原子を右側から C1、C2、 $\dots$ C2n と番号付けて区別する。

次に、右側の CCH を $\theta_{rx} = 0 \sim 90^\circ$ の範囲で 5° ずつ変角させながら 1 点計算を繰り返し、振動のポテンシャルエネルギー関数 $V(\theta_{rx})$ と双極子モーメント関数 $\mu_z(\theta_{rx})$ の値を求めた。このポテンシャルエネルギー関数と双極子モーメント関数を使い、振動シュレディンガー方程式を grid 法⁸⁷⁻⁸⁹で数値的に解きローカルモードの振動波動関数と吸収波数を得た。 $\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収波数はローカルモードの倍音変角振動の遷移エネルギーとして計算し、吸収強度は式(68)に従って計算した。

振動座標 θ_{rx} と θ_{ry} による電子密度の 1 階微分は、線形応答関数で式(85)を解析的に計算した。また直線構造における 2 階微分係数としての $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_{rx}^2$ は $(\theta_{rx}, \theta_{ry}) = (\pm 5^\circ, 0)$ で解析的に得た 1 階微分の値を用いた中央差分として計算した。 $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_{ry}^2$ も同様に $(\theta_{rx}, \theta_{ry}) = (0, \pm 5^\circ)$ で計算し、これらの平均値として $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を得た。以上の計算は GAMESS 2017 プログラム^{82,104} と Multiwfn プログラム⁹¹のそれぞれの一部を改変して行なった。

4.2. 計算結果と考察

4.2.1. $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度の計算結果

ローカルモードモデルによる $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$ と $A_{\pi_g + \pi_u}$ の計算結果を、それぞれ Figure 24(a) と (b) に示す。 $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$ は $n \geq 3$ ではほぼ一定値に収束した。一方、CAM-B3LYP 汎関数による $A_{\pi_g + \pi_u}$ は、 n に応じて増加し、 $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$ と $A_{\pi_g + \pi_u}$ の計算結果はどちらも実験値の傾向を再現した。 $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$ と $A_{\pi_g + \pi_u}$ の n に対する収束性が異なることは、電子密度の変化に対してポテンシャルエネルギーと双極子モーメント関数が異なった感度を示すことによる。

B3LYP 汎関数を用いた場合は、長いポリインの $A_{\pi_g + \pi_u}$ を実験値よりも過大評価する傾向が見られた。これは、ポリアセチレンの分極率の計算で指摘されているように¹⁰⁵、B3LYP は π 共役系の電子密度変化を過大評価することに起因すると考えられる。ゆえに、以後の計算結果は CAM-B3LYP 汎関数に限定して示すことにする。図中には Doney らの 2 次の摂動論 (VPT2 法) による計算結果も比較のために示した。Doney らは、VPT2 法に用いるポテンシャルエネルギー表面と非調和パラメータを原子自然軌道 (ANO) 基底関数とフローズンコア (fc)-CCSD(T) で計算している (他の振動モードの比較は付録の Table 6 と Table 7 を参照すること)⁴⁴。Doney らの VPT2 法による吸収波数は実験値とよく一致するが、強度は本研究の計算値のほうが実験値に近い。本研究では変角振動の計算に曲線的な内部座標を用いたため、基準座標と VPT2 法を用いた摂動ベースの計算と同じ精度で遷移モーメント、特に双極子モーメント関数を再現できているといえる。

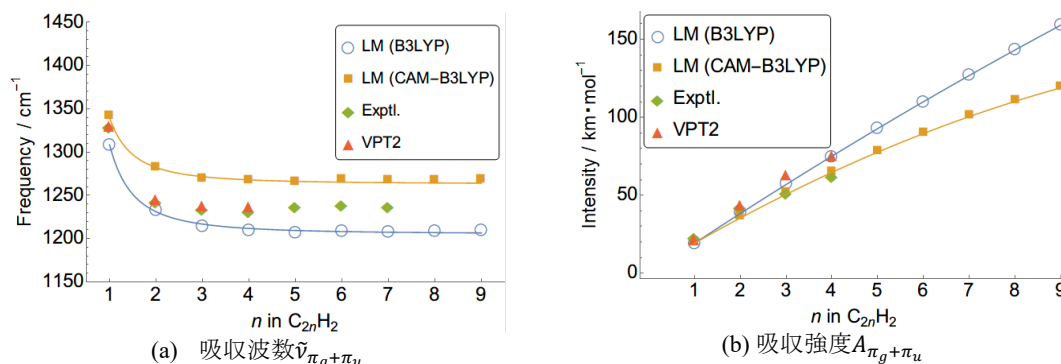


Figure 24. $C_{2n}H_2$ の $\pi_g + \pi_u$ 結合音のローカルモードモデルによる計算値と実験値^{34,36,42,43,106} の比較。(a) プロット点は吸収波数 $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$ の計算値。(b) プロット点は吸収強度 $A_{\pi_g + \pi_u}$ の計算値。凡例の“LM”はローカルモードモデルによる本研究の計算値であり、“Exptl.”は実験値^{34,36,42,43,106}、“VPT2”はVPT2法と(fc)-CCSD(T)/ANO1を使ったDoneyら⁴⁴の計算値である。VPT2強度は実験値と比較するため文献の値を2倍している。

4.2.2. 双極子モーメント関数の炭素鎖長依存性

ジアセチレン($n = 2$)においてローカルモードモデルの第一倍音振動波動関数は大きな振幅を持ち $\theta_x = \pm 50^\circ$ 程度ではほぼ0になる。また、Figure 24(a)の結果が示唆するようにローカルモードモデルにおいて変角振動のポテンシャルエネルギー関数は $n \geq 3$ ではほぼ一定であるから、振動波動関数は n にほとんど依存しない。しかしFigure 25に示す $\mu_z(\theta_x)$ の計算値は $0 \leq \theta_x \leq 50^\circ$ の範囲で明確な n 依存性を示す。ゆえに、式(68)で計算される $A_{\pi_g + \pi_u}$ の n 依存性は、この $\mu_z(\theta_x)$ の n 依存性を反映したものである。ポリインは $D_{\infty h}$ の対称性をもつため、Figure 25のように、 $\mu_z(\theta_x)$ は θ_x の偶関数で上に凸の2次関数的な形状を示す。実際、Figure 26に示したように双極子モーメントの計算値を $\mu_z(\theta_x) = M_2\theta_x^2 + M_4\theta_x^4 + M_6\theta_x^6$ に最小二乗近似すると $\mu_z(\theta_x) \approx M_2\theta_x^2$ によく近似できる。この最適化した M_2 の値をTable 3の最小二乗近似の行にまとめた。

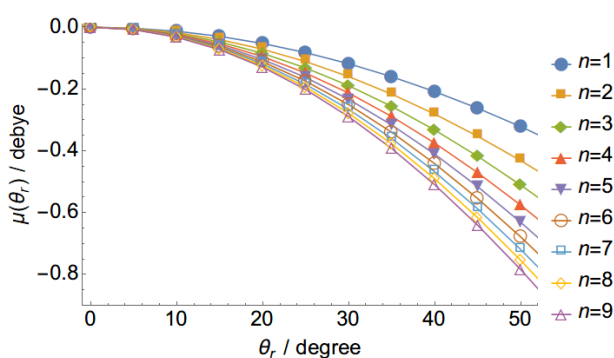


Figure 25 $C_{2n}H_2$ の CCH 変角 θ_x による双極子モーメント関数 $\mu_z(\theta_x)$

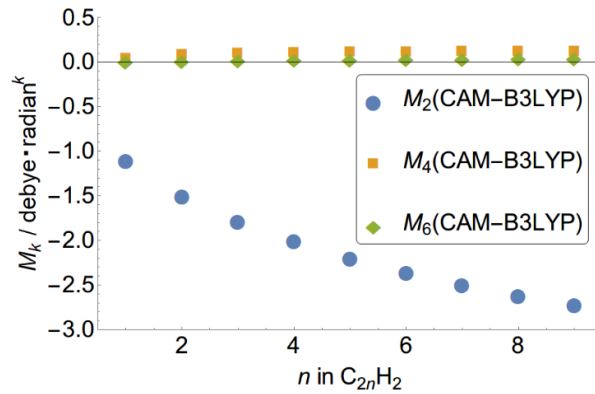


Figure 26. $C_{2n}H_2$ における双極子モーメント関数を $\mu_z(\theta_x) = M_2\theta_x^2 + M_4\theta_x^4 + M_6\theta_x^6$ に最小二乗近似して得た展開係数 M_k

Table 3. $C_{2n}H_2$ 分子の炭素鎖長と M_2 の関係 (debye radian $^{-2}$)

計算方法	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
最小二乗近似	-1.10	-1.51	-1.79	-2.01	-2.20	-2.36
線形応答関数	-1.12	-1.50	-1.78	-1.99	-2.17	-2.32
近似的線形応答関数	-6.02	-9.98	-12.47	-14.10	-15.15	-15.86

この $\mu_z(\theta_x)$ の振る舞いを説明するため、式(83)と式(84)において各結合の電子密度を凍結し、大きき一定の結合モーメントのうち、右端 CH の結合モーメントだけが角度 θ_x で変角するモデルを考える。このとき、ポリイン全体の双極子モーメントの z 成分 $\mu_z(\theta_x)$ に、左端 CH は $-\mu_{CH}$ の、また右端 CH は $\mu_{CH} \cos \theta_x$ の寄与を持つから、結局、 $\mu_z(\theta_x) = \mu_{CH}(\cos \theta_x - 1)$ と近似できる。このモデル式を θ_x について 2 次まで Taylor 展開すると $\mu_z(\theta_x) \simeq -\frac{1}{2}\mu_{CH}\theta_x^2$ となり、Figure 25 に示した $\mu_z(\theta_x)$ の二次関数的な振る舞いを説明できる。このモデルからは、sp 混成軌道による極性の高い σ 結合が大きな μ_{CH} を与え、 $\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収強度を特異に強くすると解釈できる。しかし、Table 3 や Figure 26 に示した曲率(M_2)の n 依存性は説明できないため、分子振動による電子密度の歪みを考慮したモデルによる議論が必要である。

4.2.3. 線形応答を使った電子密度微分による解釈

本節以降では、特に双極子モーメント関数の 2 次の微分係数 M_2 の n 依存性を分析するために、式(84)の被積分関数としての電子密度の核座標微分 $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ あるいは式(86)の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の $\mathbf{r}$ 依存性に着目して議論を進める。なお、Table 3 の最小二乗近似による M_2 は、 $\theta_x = 0 \sim 90^\circ$ の範囲で 5° ずつ変角させながら得た双極子モーメント関数によるものであるから、 $\theta_x = 0$ の隣接点のみで数値微分した値とは異なる可能性がある。しかし、付録の Table 5 に、実際の数値微分の値は 1% 以内の範囲で一致しており、少なくともこのポリイン系において、本節以降述べる方法は数値的に正当化されている。

まず、式(85)や(86)の中で用いた外部ポテンシャルの摂動項の表式を与える¹⁰²。ローカルモードモデルのもと、右端 CCH 変角によって変化するのは、このプロトンによる外部ポテンシャル

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r_H(\theta_x)} \quad (99)$$

である。ここで、 $r_H(\theta_x)$ は水素原子核から参照点 $\mathbf{r}$ までの距離であり、

$$r_H(\theta_x) \equiv \{(x - R_{CH} \sin \theta_x)^2 + y^2 + (z - R_{CH} \cos \theta_x)^2\}^{1/2} \quad (100)$$

と定義する。この $v(\mathbf{r})$ を θ_x で偏微分し $\theta_x = 0$ と置くことで、式(85)に含まれる $\partial v(\mathbf{r})/\partial \theta_x$ は、

$$\frac{1}{R_{CH}} \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \theta_x} = -\frac{x}{r_H^3} \quad (101)$$

となる。なお、 $\partial v(\mathbf{r})/\partial \theta_y$ も同様の表式を持つ。これ以後、単に $r_H \equiv r_H(0)$ とする。

正電荷を持つ水素原子核が x 軸正方向に移動するときの 1 次の摂動ポテンシャルは、平衡構造の水素原子核上に x 向きに置いた点双極子が作るポテンシャルとして、 x 座標が正の電子を安定化させる。 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を与える式(86)の最右辺第 1 項に含まれる $\partial^2 v(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ は、 $v(\mathbf{r})$ を θ_x で 2 階偏微分してから $\theta_x = 0$ と置くことで次式のように与えられる。

$$\frac{1}{R_{CH}^2} \frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} = -\frac{3x^2 - r_H^2}{r_H^5} + \frac{1}{R_{CH}} \frac{z - R_{CH}}{r_H^3} + \frac{4\pi}{3} \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_H) \quad (102)$$

本論文では、電子密度の 2 階微分を式(102)ではなく数値微分で計算するが、結果の解釈には式(102)が重要である。式(102)の最初の 2 項はそれぞれ、水素原子核上に置かれた、主軸が x 方向の点四重極子、および負の z 方向の点双極子が作り出すポテンシャルエネルギーで、CCH 変角によって水素原子核が円弧にそって x 方向だけでなくわずかに負の z 方向にも移動することに起因する。¹⁰⁷ 前者は x 軸正および負の領域の電子密度をともに安定化させ、後者はプロトンの左 (z 軸負) 側領域の電子を安定化させる。右辺第 3 項は、平衡構造のプロトン位置 $\mathbf{r}_H$ まわりの 3 次元 δ 関数である。この、 δ 関数はプロトン位置を静止したまま、式(86)にしたがって解析的に $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を計算する場合に必要となる^{102,108,109}。

次に、式(102)の右辺第 1 項の主軸を z 軸にすると

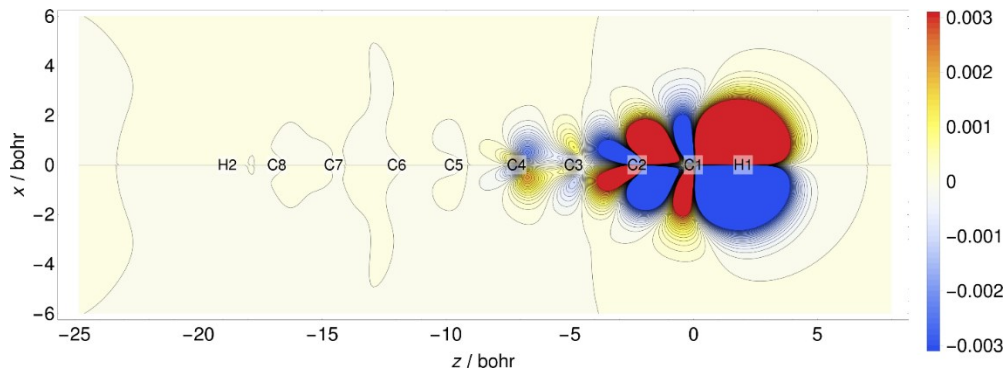
$$\frac{1}{R_{CH}^2} \frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} = -\frac{3(x^2 - y^2)}{2r_H^5} + \frac{3z^2 - r_H^2}{2r_H^5} + \frac{1}{R_{CH}} \frac{z - R_{CH}}{r_H^3} + \frac{4\pi}{3} \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_H) \quad (103)$$

と変形でき、大きな寄与の d_{xx-yy} 成分と d_s 成分の和からなることが分かる。この式(103)の d_{xx-yy} 成分の摂動は、 M_2 に寄与しない振幅の大きな d_{xx-yy} 型の電子密度変化を生じ、 M_2 の解釈を不明瞭にする。そこで式(103)に、式(86)の積分に含まれる $\partial^2 v(\mathbf{r})/\partial \theta_y^2$ の表式を加えると、式(103)の d_{xx-yy} 成分は消去できる。つまり摂動ポテンシャルとして s 成分だけの

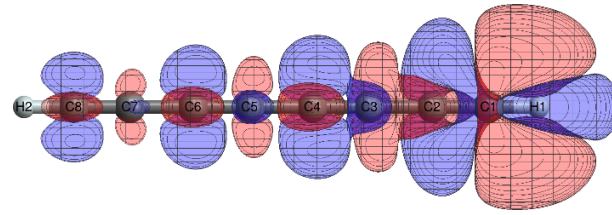
$$v^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} + \frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial \theta_y^2} \right\} = \left(\frac{3z^2 - r_H^2}{2r_H^5} + \frac{1}{R_{CH}} \frac{z - R_{CH}}{r_H^3} + \frac{4\pi}{3} \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_H) \right) R_{CH}^2 \quad (104)$$

を使えば、式(86)の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ は M_2 に直接寄与する s 成分だけを含み、その n 依存性の解釈が容易になる。

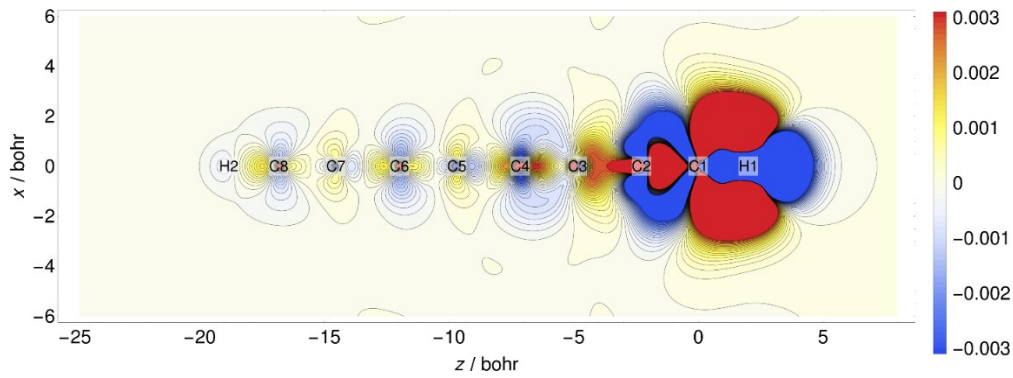
以上述べた点を明確にするため、Figure 27 に線形応答関数を使って計算した電子密度微分を示した。Figure 27(a) の $\partial \rho(\mathbf{r})/\partial \theta_x$ は、 $\partial v(\mathbf{r})/\partial \theta_x$ と同じ π_x の対称性を持ち、 x 方向について奇関数であるから $\int z \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ となり、 $\mu_z(\theta_x)$ には寄与しない。一方、Figure 27(b) の $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ は $\partial^2 v(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ と同じ対称性を持ち、 x 方向について偶関数である。Figure 27(c) は、摂動ポテンシャルとして式(86)の $v^{(2)}(\mathbf{r})$ を使ったときの $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を示しており、式(84)を使えば $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ と $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ はどちらも Table 3 の「線形応答関数」の行に示した M_2 の値を与える。



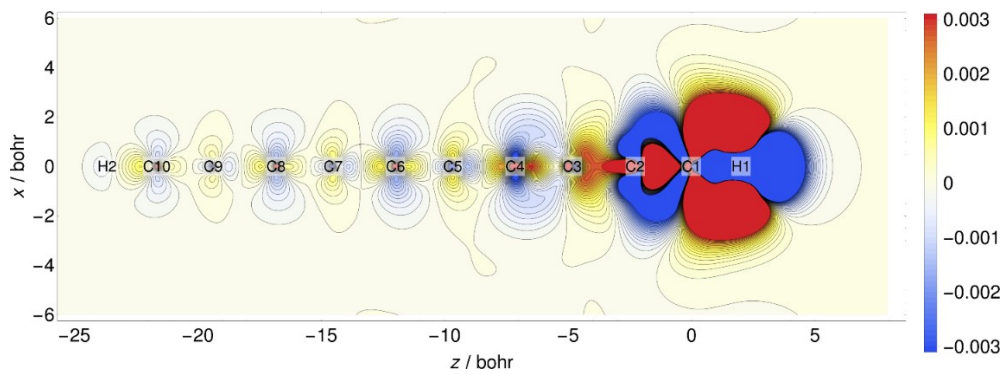
(a) C_8H_2 の $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x$



(b) C_8H_2 の $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$



(c) C_8H_2 の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$



(d) C_{10}H_2 の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$

Figure 27. 線形応答関数で計算した C_8H_2 および C_{10}H_2 の CCH 変角 θ_x に対する 1 次、2 次の電子密度微分。変角する CCH は図中右端に示した。パネル b のみ $\pm 0.5 \times 10^{-3}/\text{e bohr}^{-3} \text{radian}^{-2}$ の等値曲面を示しており、赤は正值、青は負値を示す。パネル b に対応する等高線図は付録として Figure 34 に示した。

Figure 27 の電子密度微分は、いずれも 2 つの領域、CCH 変角振動で強い影響を受ける水素原子の近傍と、その他の炭素鎖に大別して考えることができる。前者の領域では、以下に示すように、水素原子の 1s 軌道の電子密度が原子核にほぼ追従しながら変化した結果と解釈できる。つまり、右端炭素原子 C1 を原点として、注目する水素原子核の座標は $(R_{\text{CH}} \sin \theta_x, 0, R_{\text{CH}} \cos \theta_x)$ とかけるから、軌道指数 ζ と規格化定数 $N_{1s} \equiv \sqrt{\zeta^3/\pi}$ を用いると、原子核に完全に追従する場合の 1s 軌道 $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ は次のようになる。

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = N_{1s} \exp [-\zeta \{(x - R_{\text{CH}} \sin \theta_x)^2 + y^2 + (z - R_{\text{CH}} \cos \theta_x)^2\}^{1/2}] \quad (105)$$

この両辺を θ_x について偏微分し $\theta_x = 0$ における微分係数を求めると、

$$\frac{1}{R_{\text{CH}}} \left[\frac{\partial}{\partial \theta_x} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \right]_{\theta_x=0} = \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{\zeta x}{r_{\text{H}}} \quad (106)$$

である。この $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$ にもとづく電子密度 $\rho_{1s}(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(\mathbf{r})^2$ の微分係数 $\partial \rho_{1s} / \partial \theta_x$ は x 座標に対して奇関数になる。

$$\frac{1}{R_{\text{CH}}} \frac{\partial \rho_{1s}(\mathbf{r})}{\partial \theta_x} = \frac{2}{R_{\text{CH}}} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \theta_x} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) = 2 \rho_{1s}(\mathbf{r}) \frac{\zeta x}{r_{\text{H}}} \quad (107)$$

Figure 27(a) の右端水素原子領域の $\partial \rho / \partial \theta_x$ は、確かにこの $\partial \rho_{1s} / \partial \theta_x$ の振る舞いを示している。同様に式(105)の両辺を θ_x について 2 回偏微分し $\theta_x = 0$ における微分係数を求め、 $\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ を表現すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_{\text{CH}}^2} \frac{\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} &= \frac{2}{R_{\text{CH}}^2} \left[\varphi_{1s}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial \theta_x^2} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) + \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta_x} \varphi_{1s}(\mathbf{r}) \right\}^2 \right] \\ &= 2 \rho_{1s}(\mathbf{r}) \left[2 \zeta^2 \frac{x^2}{r_{\text{H}}^2} + \zeta \frac{x^2}{r_{\text{H}}^3} - \frac{\zeta}{r_{\text{H}}} - \frac{\zeta}{R_{\text{CH}}} \frac{z - R_{\text{CH}}}{r_{\text{H}}} \right] \end{aligned} \quad (108)$$

となり、Figure 27(b) の右端水素原子領域の $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ を表現することが分かる。この式(108)からも、プロトン近傍の $\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ は x に対して偶関数の 4 重極型成分と負の z 向きの変角型成分を持ち、どの項も $\mu_z(\theta_x)$ に有限の寄与を与えることが分かる。先に述べたように、 $\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ と $\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r}) / \partial \theta_y^2$ の平均を取ると以下のように σ 成分だけになり、Figure 27(c) の右端水素原子の領域の振る舞いを表現する。

$$\frac{1}{2 R_{\text{CH}}^2} \left\{ \frac{\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} + \frac{\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r})}{\partial \theta_y^2} \right\} = \rho_{1s}(\mathbf{r}) \left[2 \zeta^2 \frac{x^2 + y^2}{r_{\text{H}}^2} + \zeta \frac{x^2 + y^2}{r_{\text{H}}^3} - \frac{\zeta}{r_{\text{H}}} - \frac{\zeta}{R_{\text{CH}}} \frac{z - R_{\text{CH}}}{r_{\text{H}}} \right] \quad (109)$$

以上の表式は、いずれもプロトンが円弧にそって動く場合の 1s 電子密度の核座標微分表式である。ここで、原子核が直線にそって x 軸正の方向に動く場合を考えると、1 次微分 $\partial \rho_{1s} / \partial X$ の表式は式(106)と等しい。一方、2 次微分の表式は、

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r})}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \rho_{1s}(\mathbf{r})}{\partial Y^2} \right\} = \rho_{1s}(\mathbf{r}) \left[2 \zeta^2 \frac{x^2 + y^2}{r_{\text{H}}^2} + \zeta \frac{x^2 + y^2}{r_{\text{H}}^3} - \frac{\zeta}{r_{\text{H}}} \right] \quad (110)$$

となり、式(109)は異なる。ここで X, Y は当初 z 軸上に置かれたプロトンの核座標の変位であり、式(109)の最後の項がその差を表現する。

直線的な変位 X を用いれば、点双極子ポテンシャルの式(102)や式(104)における第 2 項は生じない。すると、式(86)から、このポテンシャルに対する線形応答は $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial X^2$ には含まれない。つまり、直線的座標系を用いた場合は、基音 CH 伸縮振動の強い吸収強度を生じる $\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial Z$ の寄与を考慮できない(ただし、 Z はプロトンの核座標の z 方向成分である。詳細は付録の 4.4.4 節を参

照)。このため、曲線変位による $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ と $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial X^2$ の σ 成分は特に水素領域で異なる形状をしており、その差は $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial Z$ と式(109)の最終項に相当する。(これらの電子密度微分の形状は、付録の Figure 33 を参照)。この $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial Z$ の寄与と式(84)の原子核の寄与が M_2 の 35~40%に相当するので ローカルモードモデルで直行変位だけを使用すると吸収強度に大きな誤差が生じる(値は付録の Table 8 を参照)。

次に炭素鎖上の電子密度変化を見ると、Figure 27 のいずれも、それぞれの値が正負を繰り返す分極様式を示し、その振幅は炭素原子の番号とともに減衰する傾向を持つ。それぞれの図のは、次のような特徴を持つ：

特徴 1. Figure 27(a)の $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ は、C1, C2 上では歪んだ d_{xz} 型分極を、また C3, C4 上では歪んだ $-d_{xz}$ 型分極を示す。

特徴 2. Figure 27(b)(c)の、 $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ にも $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ にも、炭素上 p_x と p_y の原子軌道からなる π 電子密度の増減に起因した符号の変化が繰り返されるジグザグ構造が見られる。

特徴 3. 特徴 2 のジグザグ構造の振幅は概ね右端から順に緩やかに減衰しながら左端まで伝播する。特に Figure 27(c)の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ で一番右側のアセチレンユニットの二つの炭素を比べると、1 番目の炭素上の正の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の絶対値は2番目の炭素上の負の値より大きい。しかし、2 番目以降のアセチレンユニットでは、偶数番目の左側炭素上の負の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の絶対値が奇数番目の右側炭素上の正の値より常に大きい。この計算結果は、アセチレン内およびアセチレン間で右向きの電子密度移動が存在すること示唆し、左向き(負)の μ_z の寄与を示す。このようなふるまいによって、 M_2 の値は Figure 25 や Figure 26 のように強く n に依存する。

特徴 4. Figure 27(b)で同じ炭素原子の上で $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ を見ると、 x 方向と y 方向でその符号が逆である。この点をより明確にするため、Figure 28 (a)に $n = 4$ における C3 の場所での $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ を等高線として示した。図のように θ_x の変角に伴って p_x 軌道の電子密度は増加するが、逆に p_y 軌道の電子密度は減少する(d_{xx-yy} 成分が支配的)。この符号関係は Figure 28 (b)の C4 では逆転して、 p_x 軌道では電子密度は減少し、 p_y 軌道では増加する($-d_{xx-yy}$ 成分が支配的)。ただし、いずれも x 方向の方がその絶対値は大きい。 $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_y^2$ はこれらの等高線図を z 軸まわりに 90° 回転させたものだから、それらの平均値の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ は M_2 に寄与する σ 成分だけを含み、Figure 27(c)(d)の振る舞いを示す。このような理由から特に xz 平面上で比べると、 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の値は $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ と比べて小さい。

特徴 5. Figure 27(c)(d)で分子(z) 軸上の電子密度微分 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を精査すると、 p_z 軌道上の成分が特に偶数番目の炭素上で正の、逆に奇数番目の炭素上では負の値を持ち、これらの符号は p_x と p_y 軌道上の電子密度の変化の一部を打ち消すようにふるまう。

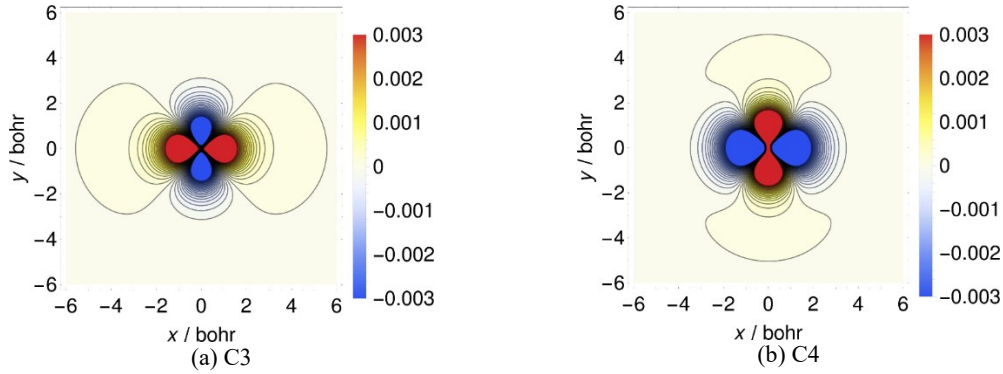


Figure 28. C_8H_2 の xy 平面における $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ の等高線図 ($e \cdot \text{bohr}^{-3} \cdot \text{radian}^{-2}$)。 (a) C3 原子を含む xy 平面で可視化した場合。 (b) C4 原子を含む平面で可視化した場合。

上の特徴の多くは、それぞれの摂動ポテンシャルの対称性 ($\partial v(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ は p_x 、 $\partial^2 v(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ は $\sigma + d_{xx-yy}$ であり、 $v^{(2)}(\mathbf{r})$ は σ であること) と、これらの摂動ポテンシャルに対して π 共役系は歪みやなく、そのフロンティア軌道はいずれも π 軌道であることを考えると理解しやすい。例えば単純な摂動論によると、HOMO $\varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$ の電子密度 $\rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) = 2\{\varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})\}^2$ は $\partial v(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ の摂動によって

$$\frac{\partial \rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})}{\partial \theta_x} = 4\varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})}{\partial \theta_x} = 4 \sum_{a=\text{LUMO}} \varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) \cdot \varphi_a(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_a | \partial v(\mathbf{r}) / \partial \theta_x | \varphi_{\text{HOMO}} \rangle}{\varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_a} \quad (111)$$

の変化を示す。ここで a は空軌道のラベルでその軌道エネルギーを ε_a と置いた。上式は、式(78)を今の限定された状況に応用したものに対応する。この摂動ポテンシャルが p_x の対称性を持つことと分母の軌道エネルギー差から、 $\varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$ に強く混入する励起軌道 φ_a は主に p_z 成分からなる低い s^* に限定される。このため式(111)の参照点 $\mathbf{r}$ を各炭素上におくと、電子密度の核座標微分 $\partial \rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})/\partial \theta_x$ は、遷移密度 $\varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})\varphi_{\sigma^*}(\mathbf{r})$ の寄与を示すことになり、その炭素の原子軌道の主な寄与として $p_x(\mathbf{r})p_z(\mathbf{r})$ の振る舞いが現れる。特徴 1 で d_{xz} 型分極と表現したのはこの $p_x(\mathbf{r})p_z(\mathbf{r})$ の形状である。この分極の振幅や位相は、およそ φ_{HOMO} と φ_{σ^*} の LCAO 係数と式(111)の 1 次摂動係数によって決定される。

$\partial^2 v(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ や $v^{(2)}(\mathbf{r})$ の摂動によって生じる電子密度微分の概形は、式(111)を再度 θ_x で微分して得る様々な項のうち、 $\partial v(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ をさらに微分することで得る項が、式(86)の右辺第 1 項の線形応答項であるから、この部分については、上と同様の議論からそれぞれ、式(103)と式(104)の対称性を元にして、式(76)の線形応答関数を式(78)の単純な摂動論のものに置き換えることで解釈可能である。ただし特徴 5 の解釈には、式(86)の非線形応答関数の寄与である、 $\partial v(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ および $\partial v(\mathbf{r})/\partial\theta_y$ の行列要素をそれぞれ 2 個含む形式、つまり 2 次の摂動波動関数まで考える必要がある。例えば式(111)を再度 θ_x で微分すると、次のような項が生じる。

$$4 \left\{ \frac{\partial \varphi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})}{\partial \theta_x} \right\}^2 = 4 \sum_{a,b=\text{LUMO}} \varphi_a(\mathbf{r}) \cdot \varphi_b(\mathbf{r}) \frac{\langle \varphi_a | \partial v(\mathbf{r}) / \partial \theta_x | \varphi_{\text{HOMO}} \rangle}{\varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_a} \frac{\langle \varphi_b | \partial v(\mathbf{r}) / \partial \theta_x | \varphi_{\text{HOMO}} \rangle}{\varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_b} \quad (112)$$

上の議論と同様、この項に重要な寄与をするのは、 φ_a, φ_b とも p_z 成分からなる低い s^* に限定される。このため、各炭素上で $p_z(\mathbf{r})p_z(\mathbf{r})$ の振る舞い、つまり特徴 5 が生じることになる。このように特徴 1 から 5 までの多くは、摂動ポテンシャルと電子密度微分の対称性を元にして解釈できるが、それぞれの振幅が炭素原子の番号とともに減衰する傾向を示すことは、直感的には理解できるが、その理由づけは難しい。そこで、次節では Hückel MO 法を使ってこの点の解釈を試みる。

4.2.4. Coulson の相互分極率による議論

Coulson と Longuet-Higgins は 1947 年の論文^{110,111}で π 共役系の電子状態理論を Hückel 近似の枠内で詳述した。なかでも分子の特定の部位に対する摂動が電子密度の変化として分子内に伝播する機構を定式化することで、化学の広い分野に強い影響を及ぼした。本節では、先に Figure 27 で見た電子密度微分が示す特徴は、 π 共役系の端点に摂動が加わった場合の Coulson らの相互分極率と同種のものであることを示す。

炭素数 $2n$ の直鎖ポリエンの Hückel MO の j 番目の軌道エネルギー ε_j は、炭素のクーロン積分をエネルギー原点とすると、 $-\beta$ 単位で

$$\varepsilon_j = -2 \cos(j\vartheta) \quad (113)$$

と書ける。またその p 番目の炭素原子の MO 係数は

$$c_{p,j} = \sqrt{\frac{2}{2n+1}} \sin(pj\vartheta) \quad (114)$$

である。ただし、 $\vartheta \equiv \pi/(2n+1)$ である。式(78)の $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に含まれる分子軌道に Hückel 近似を適用したものが Coulson らの相互分極率 $\pi_{p,q}$ である。本論文で扱うポリインの p_x と p_y の分子軌道は以下に述べるモデルにおいて等価であり、軌道エネルギーや MO 係数、相互分極率は炭素数にのみ依存した次式で示すことが出来る。

$$\pi_{p,q} \equiv \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \pi_{p,q}^{a,i} \equiv 4 \sum_{i=1}^n \sum_{a=n+1}^{2n} \frac{c_{p,i} c_{p,a} c_{q,i} c_{q,a}}{\varepsilon_i - \varepsilon_a} \quad (115)$$

ここで $\pi_{p,q}^{a,i}$ を、 $\pi_{p,q}$ に対する被占軌道 i から空軌道 a への励起の寄与として定義した。この線形応答関数は q 番目の炭素原子のクーロンパラメータが受けた摂動が p 番目の炭素原子に伝播する程度を示す。

これらは直鎖ポリエンを含む交互炭化水素の場合に式(113),(114)が満たす、the Coulson-Rushbrooke theorem¹¹²を用いて、式(115)を被占軌道の軌道エネルギーと LCAO 係数だけで、次のように表現した。

$$\pi_{p,q} = \pm 4 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{c_{p,i} c_{p,j} c_{q,i} c_{q,j}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j} \quad (116)$$

ここで、 p, q がともに奇数、あるいはともに偶数の場合は+符号が、また奇数と偶数の組み合わせの場合は-符号である。このことをもとに、本研究で考えている端点 $q=1$ に摂動が加わった場合の $\pi_{p,1}$ の符号を考えると、式(116)の分母の軌道エネルギーは常に負であるから、 p が奇数の場合 $\pi_{p,1} < 0$ 、また偶数の場合 $\pi_{p,1} > 0$ である。実際に Coulson らは $\pi_{p,1}$ の表式を次のように導き ($-\beta$ 単位)、 p が奇数のときに負、偶数のときに正となり、 π 電子密度が交互に増減しながら共役鎖が分極する "the law of alternating polarity" を解析的に示した。¹¹¹

$$\pi_{p,1} = \frac{(-1)^{p-1}}{2(2n+1)^2} \left\{ \frac{4n-2p+1}{\sin\left(\frac{2p+1}{2}\vartheta\right)} + \frac{4n-2p+3}{\sin\left(\frac{2p-1}{2}\vartheta\right)} + \frac{2(-1)^p}{\sin\left(\frac{1}{2}\vartheta\right)} \right\} \quad (117)$$

この相互分極率 $\pi_{p,q}$ を用いれば、外部ポテンシャルの変化 δv による p 番目の炭素原子の π 電子密度の変化 δQ_p は次のように計算できる。

$$\delta Q_p = \sum_q \pi_{p,q} \langle q | \delta v | q \rangle \propto - \sum_q \pi_{p,q} q^{-2} \quad (118)$$

ここでは前節までの議論と対応するように、上式の $\delta v(\mathbf{r})$ としては、式(104)の σ 対称の摂動を考え、特に遠距離力である双極子が作るポテンシャルの距離依存性にあわせて $\delta v \propto -q^{-2}$ が印加され、 p_x と p_y の分子軌道は同じ分極を示すとみなす。この式(118)は式(86)の右辺第1項を表現するものであるが、その右辺第 2 項の非線形応答関数の寄与は積分に含まれる δv が式(99)のように π 対称性を持つことから、 σ 軌道を含まない Hückel 近似では無視できる。

この式(118)に含まれる q^{-2} の距離依存性にもとづいて、 δQ_p は $q = 1$ の炭素原子の寄与が支配的であると仮定すると、

$$\delta Q_p \simeq -\pi_{p,1} \quad (119)$$

と近似でき、相互分極率が直接 δQ_p に反映されることになる。さらに、式(115)の和として、軌道エネルギー差 $\varepsilon_i - \varepsilon_a$ の絶対値が小さい HOMO $\rightarrow$ LUMO、HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO、HOMO $\rightarrow$ LUMO+1、HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 の 4 つの励起だけで打ち切って

$$\delta Q_p \simeq -(\pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO}} + \pi_{p,1}^{\text{HOMO-1,LUMO}} + \pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO+1}} + \pi_{p,1}^{\text{HOMO-1,LUMO+1}}) \quad (120)$$

と近似した計算も行ない、それぞれの計算結果を Figure 29 に示した。計算された δQ_p は、Figure 27 c、d の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ が示した特徴をよく再現している。Figure 29(a)では式(119)の近似が、特に $p \geq 3$ でよく成立する。つまり、C1 が感じた外部ポテンシャル変化が、線形応答関数を通じて 2 番目以降の炭素原子に伝播していくことが δQ_p を特徴づけている。さらに、式(120)の近似も比較的良好に成立しており、4 つの遷移の寄与だけで δQ_p の振る舞いはほぼ説明できる。

Figure 29(b)には式(120)の各項の寄与を示した。ここで、the Coulson-Rushbrooke theorem¹¹² および各 MO の対称性を反映して $\pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO}}$ と $\pi_{p,1}^{\text{HOMO-1,LUMO+1}}$ は、炭素鎖の重心に対して逆対称になる。一方、 $\pi_{p,1}^{\text{HOMO-1,LUMO}}$ と $\pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO+1}}$ は同じ値を持ち、その和 $\pi_{p,1}^{\text{HOMO-1,LUMO}} + \pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO+1}} = 2\pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO+1}}$ は炭素鎖の重心に対して対称である。この Figure 29(b)と Figure 29(a)を比較すると、 $-\pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO}}$ だけでは特徴 2 のジグザグ構造は再現するものの、左側の炭素上の電子密度変化が減衰する様子までは表現できない。つまり、HOMO-LUMO 遷移に他の 3 つの励起の寄与を追加すると、偶数番目と奇数番目の炭素で δQ_p が異なった減衰をする様子も含めて、よく再現することが分かる。

上の $n = 4$ に関する議論は $n = 5$ の場合でも同様に成立する。更に、式(118)によると Figure 30 のように $n = 4$ と $n = 5$ で共通 (同じ番号) の炭素原子は、ほぼ同じ値の δQ_p を持つ。以上より、 $n = 4$ から 5 へ炭素鎖が伸びることによって増えた $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の π 電子の寄与、特に式(120)の 4 つの遷移の寄与が、分子振動を通じて摂動論的に混ざることによって μ_z の n 依存性が生じると解釈できる。

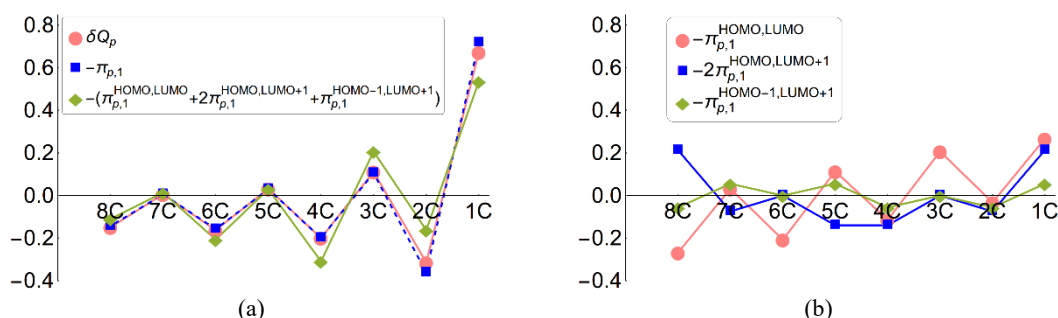


Figure 29. Coulson の相互分極率による C_8H_2 の π 電子密度変化の傾向。(a), (b)の凡例の意味は式(118)と式(119)、(120)にしたがう。

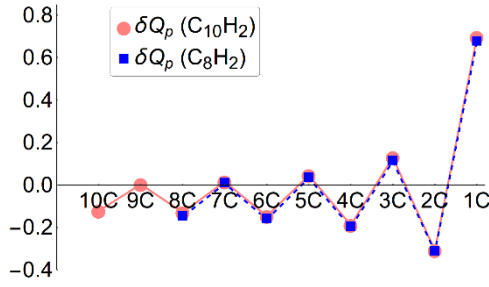


Figure 30. Coulson の相互分極率による C₁₀H₂ の π 電子密度変化 δQ の炭素鎖長 n 依存性。凡例の意味は式(118)と式(119)、(120)にしたがう。

結局、Coulson らの相互分極率を用いると、特徴 2 と 3 の構造は、炭素鎖の重心に対して逆対称な、 $\pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO}}$ と $\pi_{p,1}^{\text{HOMO-1,LUMO+1}}$ の寄与と、対称な $\pi_{p,1}^{\text{HOMO-1,LUMO}}$ と $\pi_{p,1}^{\text{HOMO,LUMO+1}}$ の寄与が、重なった結果と解釈できる。つまり $p < n$ では対称な組と反対称な組の電子密度がお互いに強め合うが、逆に $p > n$ では打ち消し合うことに由来する。以上の特徴により、右端の δQ_1 や δQ_2 では電子密度が強めあい、逆に左端の δQ_{2n} や δQ_{2n-1} では電子密度の打ち消しにより、特徴 3 として、ジグザク構造の振幅は概ね右端から順に緩やかに減衰しながら左端まで伝播すると解釈できる。

4.2.5. 近似的な線形応答関数による議論

Figure 24 において、ポリインのサイズ n の増加につれて、変角振動波数は早く収束するが、その吸収強度 $A_{\pi_g+\pi_u}$ はゆるやかに増加するという特徴を述べた。このことは、分子振動に伴うポリインの電子密度の変化に対して、ポテンシャルエネルギー関数と吸収強度が大きく異なる敏感さを持つことを意味する。ポリインの双極子モーメント関数の z 成分を CH 結合の結合角で 2 階偏微分した M_2 の表式は、式(84)と(86)を組み合わせると、線形および非線形応答関数、および外部ポテンシャルの核座標微分を含む積分として次式で与えられる。

$$M_2 = -\frac{1}{2} \int z \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_x^2} + \frac{\partial^2 v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_y^2} \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \int z \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_x} \frac{\partial v(\mathbf{r}'')}{\partial \theta_x} + \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_y} \frac{\partial v(\mathbf{r}'')}{\partial \theta_y} \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' - R_{\text{CH}} \quad (121)$$

同様に CH 変角振動の力の定数 k は、Hellmann-Feynman の定理のもと、線形応答関数、および電子密度と外部ポテンシャルの核座標微分を用いて次式で表現される¹⁰²。

$$k = \int \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial \theta_x^2} + \frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial \theta_y^2} \right\} d\mathbf{r} + \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \theta_x} \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_x} + \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \theta_y} \frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial \theta_y} \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{\partial^2 E_{\text{nuc}}}{\partial \theta_x^2} \quad (122)$$

この最後の項は核間ポテンシャルエネルギー E_{nuc} の寄与である。式(121)と式(122)のどちらの積分にも共通するポテンシャルの核座標微分が含まれ、またその積分範囲は実質的に分子領域である。しかし、式(121)では双極子モーメントとして z が被積分関数に含まれるため、振動する CH から離れた空間領域の被積分関数もより重要な寄与を与え非局所的になる。一方、式(122)の第 2 項は緩和項とよばれ、振動に伴って電子密度が変化することを表現する。この積分に寄与するのは、 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ のうち、H 原子核周りの $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ だけで、また第 1 項も同様の特性を持ち局所性が高い。このような違いのために、電子密度の変化に対して振動波数と吸収強度は異なる敏感さを示すことになる。このことはポリインに限ったことではなく、一般

の分子振動にも見られる特徴である。

前節で、線形応答関数に基づく理論とヒュッケル分子軌道法の相互分極率の計算結果を組み合わせることで、ポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音強度が炭素鎖長依存性を持つことの概要が明らかになった。しかし、式(115)で定義される相互分極率は2つの近似、すなわち Hückel 近似および外部ポテンシャルとクーロンポテンシャル、交換相関ポテンシャルの結合を無視する近似を含む点で式(76)の $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ とは異なる。そこで、同様の近似を含む式(78)の $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ による結果も示すことで、電子密度の分極機構をより詳細に議論する。

$\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を使って式(102)の $\partial^2 v(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ および式(104)の $v^{(2)}(\mathbf{r})$ を伝播して得た $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ と $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の計算結果を Figure 31 に示す。特にこの場合、Figure 27(b)の $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ に見られた特徴4は生じない。この点はxy平面の $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ を等高線図として示したFigure 28とFigure 32を比較すると明瞭である。 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ によるFigure 28 (a)(b)ともxとy方向の符号が逆であるが、 $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ によるFigure 32 では(a)(b)とも同符号である。さらに、Figure 27(c)とFigure 31(b)の $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を比較すると、 $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の計算は、 M_2 の値に直接寄与する電子密度変化の σ 対称成分を過大評価している。

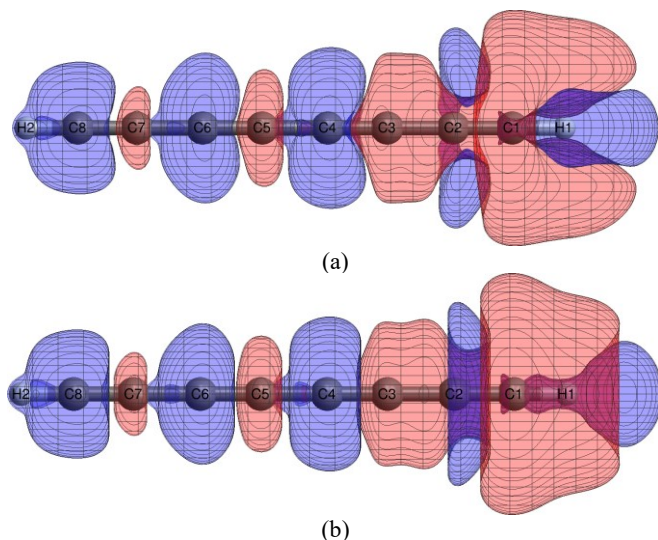


Figure 31. 近似的な線形応答関数 $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ で計算した C_8H_2 の (a) $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial \theta_x^2$ と (b) $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ 。変角する CCH は図中右端に示した。(a)と(b)のどちらも等値曲面 ($\pm 0.5 \times 10^{-3}/\text{e bohr}^{-3} \text{radian}^{-2}$)を示し、赤色は正值、青色は負値の表面を示す。

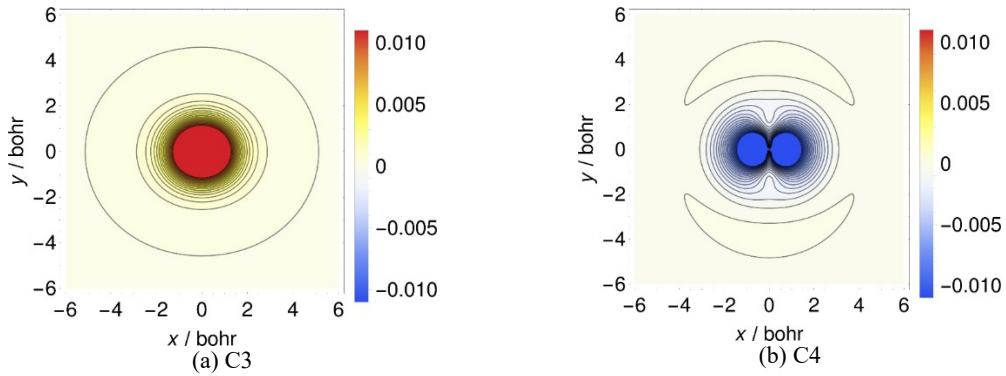


Figure 32. 近似的な線形応答関数 $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ で計算した C_8H_2 の $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$

次に 3 種類の線形応答関数が摂動ポテンシャルを伝播する場合の違いを明らかにする。特に式(78)に含まれる $\varphi_i(\mathbf{r}), \varphi_a(\mathbf{r})$ がともに π 軌道の場合の伝播を調べる。付録の 4.4.8 節で説明したように、線形応答関数は、摂動ポテンシャルの対称性を電子密度変化に伝播する。式(86)右辺第1項に注目して、特に式(78)の近似線形応答関数 $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が式(103)の $\partial^2 v(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ を伝播するとき、 Σ^+ と Δ の成分をつねに 1:1 の限定された割合で伝播する。また式(104)の $v^{(2)}(\mathbf{r})$ を使ったときの $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ は、式(131)の 1/2 の部分だけが伝播に関与するから、純粋に Σ^+ の対称性を持つが、式(130)の分母には軌道エネルギー差 $\varepsilon_{\pi i} - \varepsilon_{\pi a}$ だけが含まれ、式(77)には含まれる 2 電子積分項がないため、この伝播は強すぎる。

一方、式(76)の線形応答関数は、 $\mathcal{A}$ 行列の固有値と固有ベクトルを使ってスペクトル分解して考えると、その特徴と $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ およびヒュッケル法の相互分極率の結果との違いが明らかになる。よく知られているように、式(77)の超行列 $\mathcal{A}$ は、安定性行列⁶³⁻⁶⁶ともよばれる。特に1重項の場合は charge density wave⁶⁴ とよばれる電子自由度の変形に係わる力の定数行列の役割を果たし、その固有値問題を π 軌道間の励起に限定し2電子項の寄与を無視したものがヒュッケルハミルトニアンと解釈できる。超行列 $\mathcal{A}$ では、式(77)の 2 電子積分項のために、ヒュッケル法とは大きく異なり、 $\pi_i \rightarrow \pi_a$ の電子励起から生成する $^1\text{S}^+$ 励起状態は、 ^1D 励起状態に比べてかなり高エネルギー側に現れる。実際、 $n = 4$ のポリインの安定性行列の最低 1 重項変位ベクトルは、 $^1\text{D}_u$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO)でその固有値は 0.116 hartree であるのに対して、対応する $^1\text{S}^+_u$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO)の固有値は 0.282 hartree と 2 倍以上高い。つまり与えられた摂動ポテンシャルに対する応答として、D 型変形のばね定数は S^+ 型変形に比べて半分以下と小さくエネルギー的に有利であるから、容易に起こる。このため摂動ポテンシャルとして式(103)の $\partial^2 v(\mathbf{r}) / \partial \theta_x^2$ を使うと、Figure 27(b)や Figure 28 で見たように、 δ_{xx-yy} 型変形の振幅が非常に大きくなる。これら 2 種類の電子密度の変形は、外部ポテンシャルの変化と 2 電子相互作用の SCF 的な結合を含めて初めて定量的に評価されるものであり、 $\chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ あるいはヒュッケル法の相互分極率による電子密度変位の伝播は、その定量性においては不十分であることが分かる。

4.3. 結論

本章ではポリイン($C_{2n}H_2$)の $\pi_g + \pi_u$ 結合音を理論的に解析し、特異に強い赤外吸収強度とその n 依存性の由来を解釈した。この $\pi_g + \pi_u$ 結合音は、先行研究にもとづく単一の CCH 変角座標 θ を振動座標として用いた局所的な CCH 変角振動（ローカルモード）の第一倍音として解釈できる。ローカルモードに対する電子密度の1次および2次微分係数は、線形応答関数を使い、DFT法の非線形応答の寄与を含む形式で計算した。

計算結果の強度は、その n 依存性を含めて先行研究の実験結果とよく一致した。強度の n 依存性の解析には、ローカルモードによって引き起こされる実空間の電子密度変化 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を用いた。分極しやすい π 電子密度変化は $C_{2n}H_2$ の炭素鎖上の一次元系を伝播し、興味深いことに電子密度の増減が交互に増減が入れ替わるジグザグ構造を示した。これは Coulson と Longuet-Higgins の alternating polarity の法則と一致する結果である。個々のアセチレンユニットにおける分極とアセチレンユニット間の電子密度移動により、分子の双極子モーメント関数が誘起され、その大きさは n とともに増加する。この振る舞いの結果、 $\pi_g + \pi_u$ 結合音は n とともに増加する。

局所的な CCH の変角は、2種類の2次の電子密度変化を引き起こす。1つ目は変化量は大きい吸収強度には寄与しにくい δ_{xx-yy} 型の電子密度変化であり、2つ目は変化量は小さいが吸収強度に寄与しやすい σ 型の電子密度変化である。これは、 π 電子密度の変形は、 Δ_{xx-yy} と Σ^+ のそれぞれの対称性の中で、様々な π から π^* への1電子励起の配置混合によって生じると考えられることにもとづく。単純化された摂動の表式による近似的な線形応答関数は、 σ 型の電子密度変化、ひいては吸収強度を大きく過大評価することがわかった。これらの誤差を引き起こすメカニズムは、電子の自由度の安定性の概念にもとづいて分析できる。本研究では、前述の電子密度変化 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ および M_2 の理論的解析をする際に CCH 変角を表現するローカルモードとして曲線的な変位座標（結合角による内部座標系）を用いたが、その代用として直線的な変位座標（カーテシアン座標系）を用いる場合は、分子軸方向の変位の寄与を取り込んだ議論が必要となることも合わせて示した。なお、本研究で $C_{2n}H_2$ の理論解析に用いたアプローチは、他の線形分子にも同様に適用可能である。

4.4. 付録

4.4.1. 最適化構造

Table 4. CAM-B3LYP/6-311++G(3d,3p)で構造最適化した直線構造の $C_{2n}H_2$ における対称性からユニークな結合距離(Å).

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
$R(1H-1C)$	1.061737	1.061393	1.061523	1.061625	1.061691	1.061739	1.061775	1.061803	1.061784
$R(2C \equiv 3C)$	1.196285	1.204498	1.207108	1.208066	1.208494	1.208699	1.208806	1.208860	1.208931
$R(3C-4C)$		1.364458	1.355139	1.352194	1.350938	1.350294	1.349957	1.349750	1.349606
$R(4C \equiv 5C)$			1.214854	1.218560	1.220083	1.220819	1.221202	1.221411	1.221502
$R(5C-6C)$				1.343731	1.339836	1.338103	1.337197	1.336695	1.336427
$R(6C \equiv 7C)$					1.222844	1.224698	1.225622	1.226111	1.226374
$R(7C-8C)$						1.335444	1.333441	1.332347	1.331794
$R(8C \equiv 9C)$							1.226748	1.227778	1.228321
$R(9C-10C)$								1.331244	1.330106
$R(10C \equiv 11C)$									1.228861

4.4.2. 異なる計算方法で得た M_2 の数値的な整合性

本研究では、まず Figure 25 と Figure 26 に示したように、 $\theta_x = 0 \sim 90^\circ$ における一点計算の μ_z を 6 次多項式に最小二乗近似したときの、2 次の係数 M_2 を大域的に決定した。しかし、これらの係数の解析には、線形応答関数で計算した局所的な微分量である $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ を用いた。したがって、実際は異なる 2 つの量を比較していることになる。ここでは、この 2 つの計算方法の数値的な整合性を示す。

Figure 26 の最小二乗近似で求められた M_2 は、以下の Table 5 にも「一点計算」の「最小治定近似」の行に示した。一方、Table 5 の「数値微分」は、平衡構造と $\theta_x = \pm 5^\circ$ の μ_z を用いて数値微分することにより求めたものである。Table 5 おけるこれら 2 種類の M_2 は非常に近い値を示している。したがって、ポリインでは、局所的な微分のアプローチで意味のある議論が可能である。

本研究の主目的は、 M_2 の n 依存性の物理的な由来を調べることであり、そのためにまず、式 (85) を使った Figure 27(a) の $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ と、式 (101) の外部ポテンシャル変化 $\delta v(\mathbf{r}')$ 計算した。これらの M_1 と $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ の値は、いわゆる応答ベクトルを用いて $\theta_x = \pm\Delta\theta_x = \pm 5^\circ = \pm 5 \times \frac{\pi}{180}$ radian において解析的に計算した。

$$M_1 = R_{\text{CH}} \cos\theta_x + 4 \sum_{ai} \langle \varphi_a | z | \varphi_i \rangle \sum_{bj} (\mathcal{A}^{-1})_{ai,bj} \left\langle \varphi_b \left| \frac{\partial v}{\partial \theta_x} \right| \varphi_j \right\rangle \quad (123)$$

次に、Table 3 の M_2 と Figure 27(b) の $\partial^2\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x^2$ を、 $(\theta_x, \theta_y) = (\pm\Delta\theta_x, 0)$ で計算した解析的な 1 階微分の中央差分として計算した。

$$M_2 = \frac{1}{2} \frac{M_1(\theta_x = \Delta\theta_x) - M_1(\theta_x = -\Delta\theta_x)}{2\Delta\theta_x} \quad (124)$$

$$\frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial\theta_x^2} = \frac{\left[\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial\theta_x} \right]_{\theta_x=\Delta\theta_x} - \left[\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial\theta_x} \right]_{\theta_x=-\Delta\theta_x}}{2\Delta\theta_x} \quad (125)$$

式 (124) の係数 1/2 は、式 (84) の定義に由来する係数である。これらの方法で計算した M_2 は、Table 5 の「線形応答関数」の行に示しており、「1 点計算」の値とよく一致する。式 (84) を $z\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の数値微分で計算した値も Table 5 には示したが、数値的にはその他の計算方法とよく一致する。これらの M_2 の数値的な整合性は、本研究で用いた理論的手法全体を正当化するのに十分であると結論づけられる。なお、電子密度の 2 階微分は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の 2 階数値微分としても計算できるが、線形応答関数を用いて解析的に $\partial\rho(\mathbf{r})/\partial\theta_x$ を計算する方が数値精度上、有利である。

Table 5. C_{2n}H_2 分子の曲線座標系による M_2 の計算値(debye radian⁻²)

計算方法		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
1 点計算	最小二乗近似	-1.104	-1.507	-1.785	-2.010	-2.200	-2.363	-2.502	-2.622	-2.726
	μ_z の数値微分 ^a	-1.111	-1.495	-1.780	-2.002	-2.198	-2.361	-2.504	-2.625	-2.731
線形応答関数	解析的に得た M_1 の数値微分	-1.121	-1.502	-1.779	-1.988	-2.168	-2.315	-2.443	-2.552	-2.650
	$z\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の数値積分	-1.116	-1.507	-1.792	-2.011	-2.201	-2.358	-2.496	-2.620	-2.725

^a 最も外側の原子から ± 6 bohr の範囲の領域を、0.1 bohr の格子間隔で数値積分して得た値。

4.4.3. 振動状態計算の精度

Table 6. C₂H₂ の基音と結合音の振動数(cm⁻¹) と強度(km mol⁻¹).

	本研究 (CAM-B3LYP/6-311++G(3d,3p))		VPT2 ^a (CCSD(T)/ANO1)		実験値	
	振動数	強度	振動数	強度	振動数	強度
$\nu_3(\sigma_u^+)$	3307.0 ^b	96.0 ^b	3285.9	74.8	3288.6 ^c	71.1±2.3 ^d
$\nu_4(\pi_g)$	687.2 ^e	0	600.6	0	612.9 ^f	0
$\nu_5(\pi_u)$	772.2 ^e	199.4 ^e	734.7	183.4 ^h	730.3 ^c	175±0.5 ^d
$\nu_4 + \nu_5(\Sigma_u^+)$	1340.4 ^g	18.8 ^g	1329.2	21.6 ^f	1328.1 ^c	22.3±0.4 ^d
$\nu_1 + \nu_3(\Sigma_u^+)$	6515.8 ^b	1.6 ^b	6928.7	2.0	6556.5 ⁱ	1.6 ⁱ

^a 文献⁴⁴の計算値。^b 本研究で単独の CH 結合距離をローカルモードとして用いて計算した値。^c 文献¹¹³の実験値。^d 文献³⁶の実験値。^e 本研究で基準振動解析を用いて計算した値。^f 文献¹¹⁴の実験値。^g 本研究で単独の CCH 結合角をローカルモードとして用いて計算した値。^h 文献⁴⁴の計算値であるが、縮重した 2 つの π_u 変角振動を表現するため強度を 2 倍して引用した。ⁱ 文献¹¹⁵の実験値。

Table 7. C₈H₂ の基音と結合音の振動数(cm⁻¹) と強度(km mol⁻¹).

	本研究 (CAM-B3LYP/6-311++G(3d,3p))		VPT2 ^a (CCSD(T)/ANO1)		実験値 ^b	
	振動数	強度	振動数	強度	振動数	強度
$\nu_6(\sigma_u^+)$	3311.2 ^c	265.9 ^c	3328.8	214.2	3329.4	146 ± 29
$\nu_{10}(\pi_g)$	709.9 ^d	0 ^d	620.0	0	-	-
$\nu_{14}(\pi_u)$	709.1 ^d	162.2 ^d	619.7	159.8 ^f	621.5	122.1 ± 24.4
$\nu_{10} + \nu_{14}(\Sigma_u^+)$	1265.93 ^c	66.1 ^c	1236.7	75.0 ^f	1229.7	63.0 ± 12.6
$\nu_1 + \nu_6(\Sigma_u^+)$	6523.9 ^c	4.6 ^c	6550.8	5.7	-	-

^a 文献⁴⁴の計算値。^b 文献³⁴の実験値。^c 本研究で単独の CH 結合距離をローカルモードとして用いて計算した値。^d 本研究で基準振動解析を用いて計算した値。^e 本研究で単独の CCH 結合角をローカルモードとして用いて計算した値。^f 文献⁴⁴の計算値であるが、縮重した 2 つの π_u 変角振動を表現するため強度を 2 倍して引用した。

4.4.4. 直線座標系と曲線座標系の比較

線形応答関数で Table 5 の M_2 を求める際には、CCH 変角振動を曲線変位座標 (内部座標の結合角) θ_x と θ_y で表現した。曲線変位座標の M_2 は、直交変位座標 (直交座標) X, Y, Z による値と関連付けることができる。本節では、この関係を応答関数の線形性を用いて明らかにする。

本文の 4.2.3 節で説明したように、外部ポテンシャルの 1 階微分は曲線変位座標と直線変位座標のどちらでも同一である。式 (102)~(104) の議論と偏微分の連鎖律から、曲線変位座標による 2 次微分 $v^{(2)}(\mathbf{r})$ を直交座標で示すと次のようになる。

$$v^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} R_{\text{CH}}^2 \left\{ \left[\frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial X^2} \right]_{X=0} + \left[\frac{\partial^2 v(\mathbf{r})}{\partial Y^2} \right]_{Y=0} \right\} - R_{\text{CH}} \left[\frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial Z} \right]_{Z=R_{\text{CH}}} \quad (126)$$

式(86)の線形応答項に上記右辺の式を代入し、さらに非線形応答項に一次の関係 $\partial v(\mathbf{r})/\partial \theta_x = R_{\text{CH}} \partial v(\mathbf{r})/\partial X$ と $\partial v(\mathbf{r})/\partial \theta_y = R_{\text{CH}} \partial v(\mathbf{r})/\partial Y$ を代入する。すると、曲線変位座標で計算した $\rho(\mathbf{r})$ の 2 階微分の σ 成分は、 $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の線形性の結果として次のように直線変位座標で示せる。

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} R_{\text{CH}}^2 \left\{ \left[\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial X^2} \right]_{X=0} + \left[\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial Y^2} \right]_{Y=0} \right\} - R_{\text{CH}} \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial Z} \right]_{Z=R_{\text{CH}}} \quad (127)$$

式(127)の右辺にある直線変位座標による 2 つの項を計算し、Figure 33 に示した。これらと曲線変位座標による $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ の σ 対称成分を比較すると、式(127)にある通りの関係が Figure 27(c) = Figure 33(b) – Figure 33(a) として、数値的にも確認できる。特に、Figure 33(a) では、左側の炭素の電子密度微分が Figure 33(b) よりも顕著に小さく、z 軸に沿った CH 伸縮振動による摂動が π 共役系に伝わりにくいことがわかる。このことは、安定性行列に含まれる下位の $^1\text{S}^+$ 対称の固有ベクトル (4.2.5 節および Table 10 で議論) が、大きい $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 励起成分を含まないこととよく対応している。

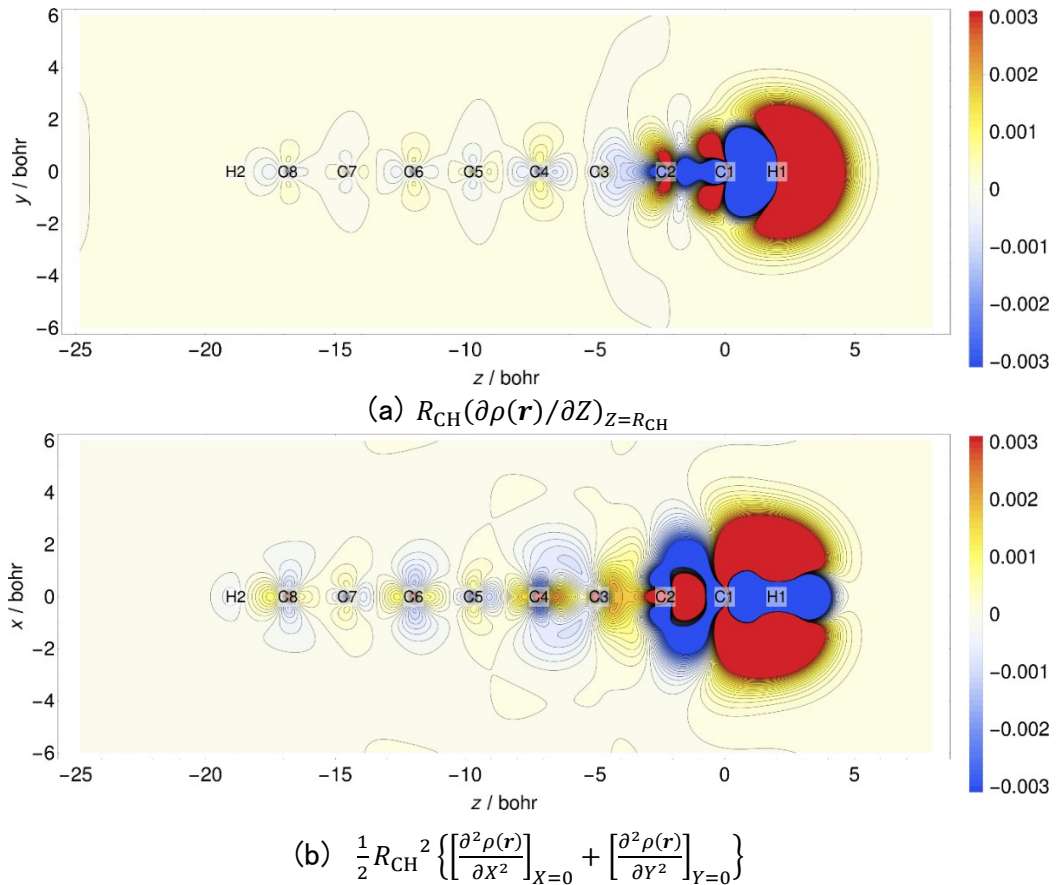


Figure 33. C_8H_2 を例として直線変位座標と線形応答関数で計算した式(127)の電子密度微分。変角する CCH は図中右端に示した。

式(127)の左辺を式(84)に代入して得られる値は、右辺の 2 項を別々に式(84)に代入して得られる値の和と同じになるはずである。これらの X, Y, Z 方向の直線変位寄与の和として計算した M_2 を Table 8 に示す。ここで、 M_2 への水素原子核の寄与は、Table 8 の「Z の寄与」の行に示した値に含まれている。ここまでの考察を反映して、Table 8 の M_2 は Table 5 に示した線形応答関数による値とよく対応している。

Table 8. $C_{2n}H_2$ について線形応答関数と直線変位座標を用いて計算した M_2 (debye radian⁻²).

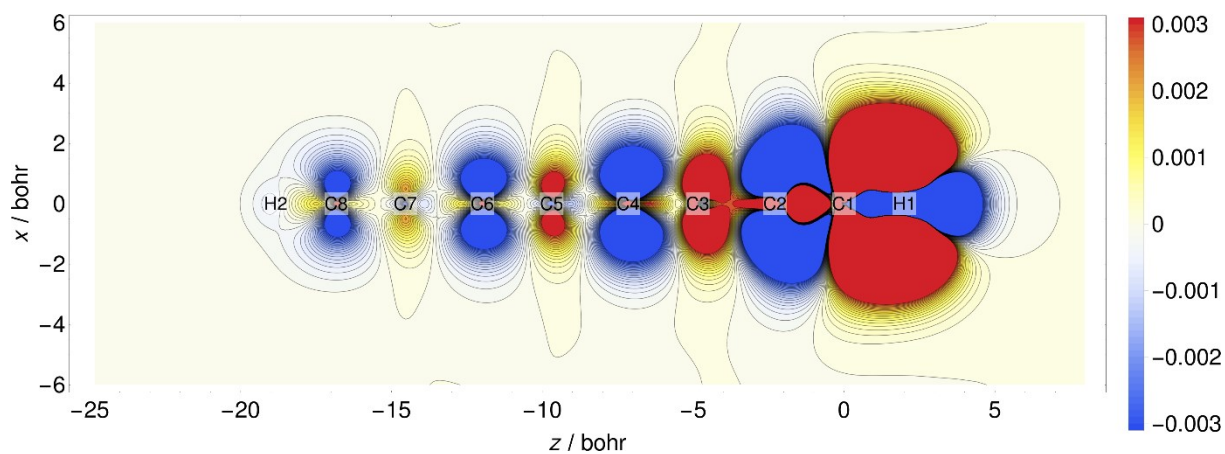
計算方法		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$
直線変位 座標	M_2	-1.121	-1.502	-1.778	-1.987	-2.166	-2.314	-2.442	-2.566	-2.664
	X と Y の寄与	-0.671	-0.912	-1.102	-1.239	-1.359	-1.457	-1.542	-1.626	-1.693
	Z の寄与	-0.450	-0.590	-0.677	-0.748	-0.807	-0.857	-0.900	-0.939	-0.971

式(126)の $v(\mathbf{r})$ をポテンシャルエネルギー関数 $E(\theta_x, \theta_y) \equiv E(X, Y, Z)$ に置き換えると、CCH 変角のローカルモードの力定数と同様の議論が導かれる。この場合、平衡構造では定義上

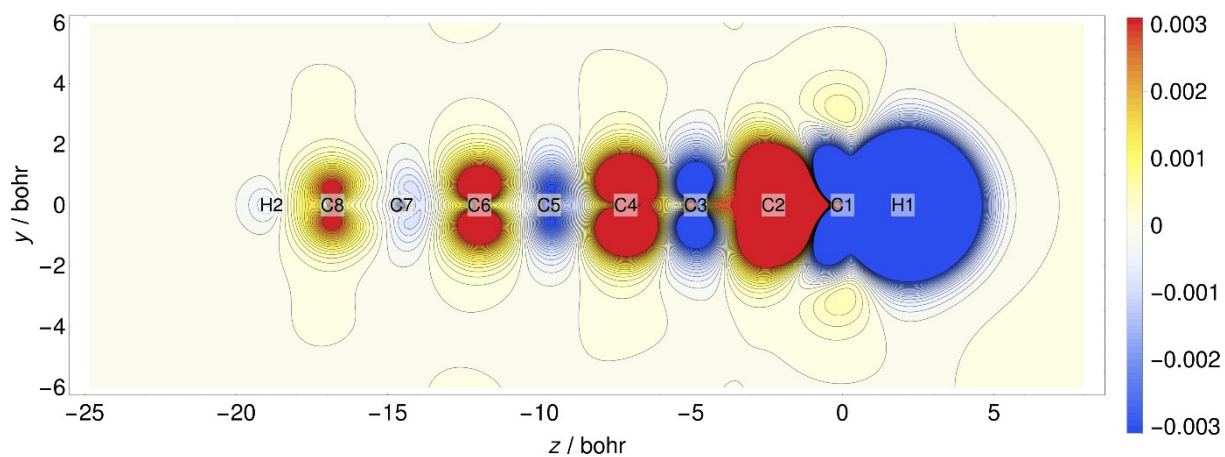
$$\left[\frac{\partial E(X, Y, Z)}{\partial Z} \right]_{Z=R_{CH}} = 0 \quad (128)$$

であり、曲線変位座標と直線変位座標のどちらを用いても調和近似の下では変角振動の振動数が等しくなる。CCH 変角のローカルモードを直線変位 X で表現すると、式(127)の右辺第2項に含まれる Z 方向の変位の寄与は無視される。Table 8に示したように、この $\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial Z$ の寄与は M_2 の約35~40%の大きさであり、 $\partial^2 \rho(\mathbf{r}) / \partial X^2$ だけでは大きな誤差を与える。非調和性によるモード間結合を含めることで X 、 Y 方向の倍音変角振動の波動関数と Z 方向の基音伸縮振動の配置混合を考慮しなければならない。

4.4.5. 電子密度微分の等高線図



(e)



(f)

Figure 34. 線形応答関数で計算した C_8H_2 の CCH 変角 θ_x に対する 2 次の電子密度微分 $\partial^2 \rho(r) / \partial \theta_x^2$ 。変角する CCH は図中右端に示した。(a)は xz 平面、(b)は yz 平面における等高線図であり、Figure 27(b)の等値面における値と同じである。

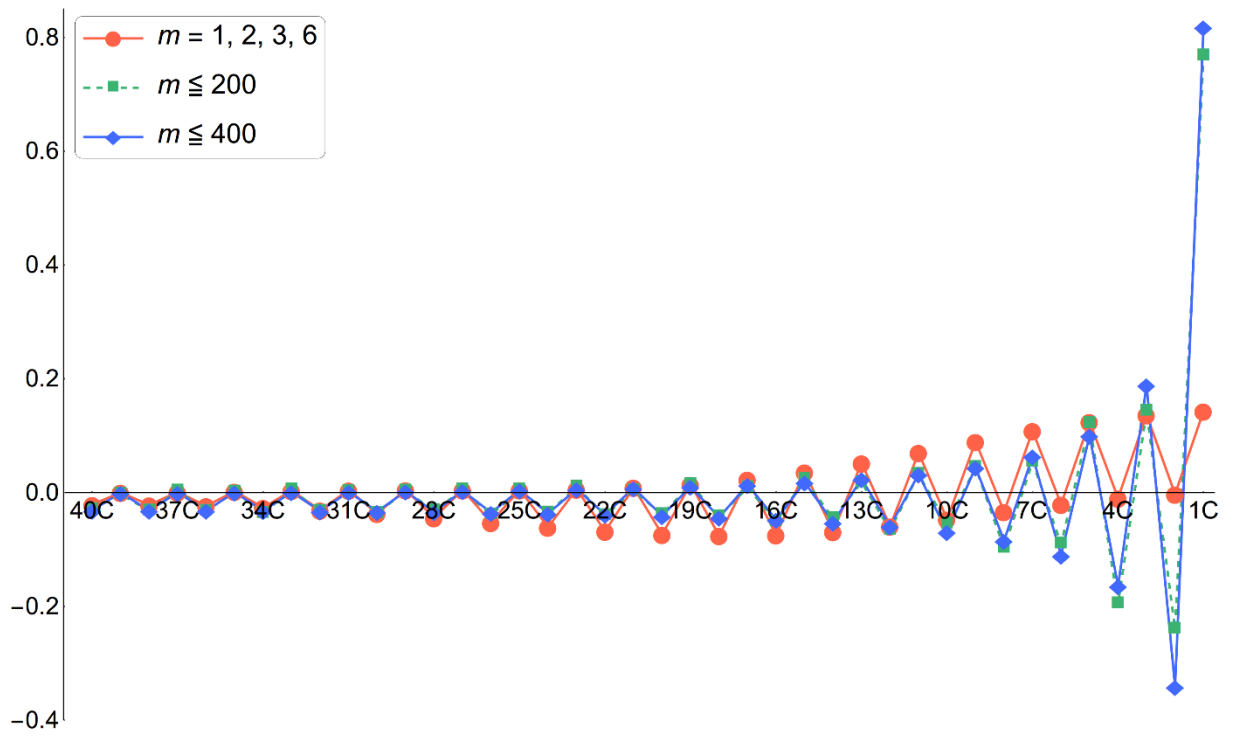
4.4.6. 長鎖ポリンの相互分極率

4.2.4 節では C_8H_2 の π 電子密度の変化を、対称な Hückel 軌道と非対称な Hückel 軌道を 2 つずつ用いた sum-over-state 表現で近似できることを示した。ここでは、この特徴が $C_{40}H_2$ のような長いポリンにもあてはまることを示す。 $C_{40}H_2$ は、占有軌道と非占有軌道の組み合わせで $20^2=400$ の励起が可能である。励起エネルギー $\varepsilon_a - \varepsilon_i$ の昇順で下位 10 個の励起を Table 9 に示す。 C_8H_2 について議論した式(120)の 4 つの励起は、 $m = 1, 2, 3, 6$ の励起の寄与の和で打ち切った計算に相当する。

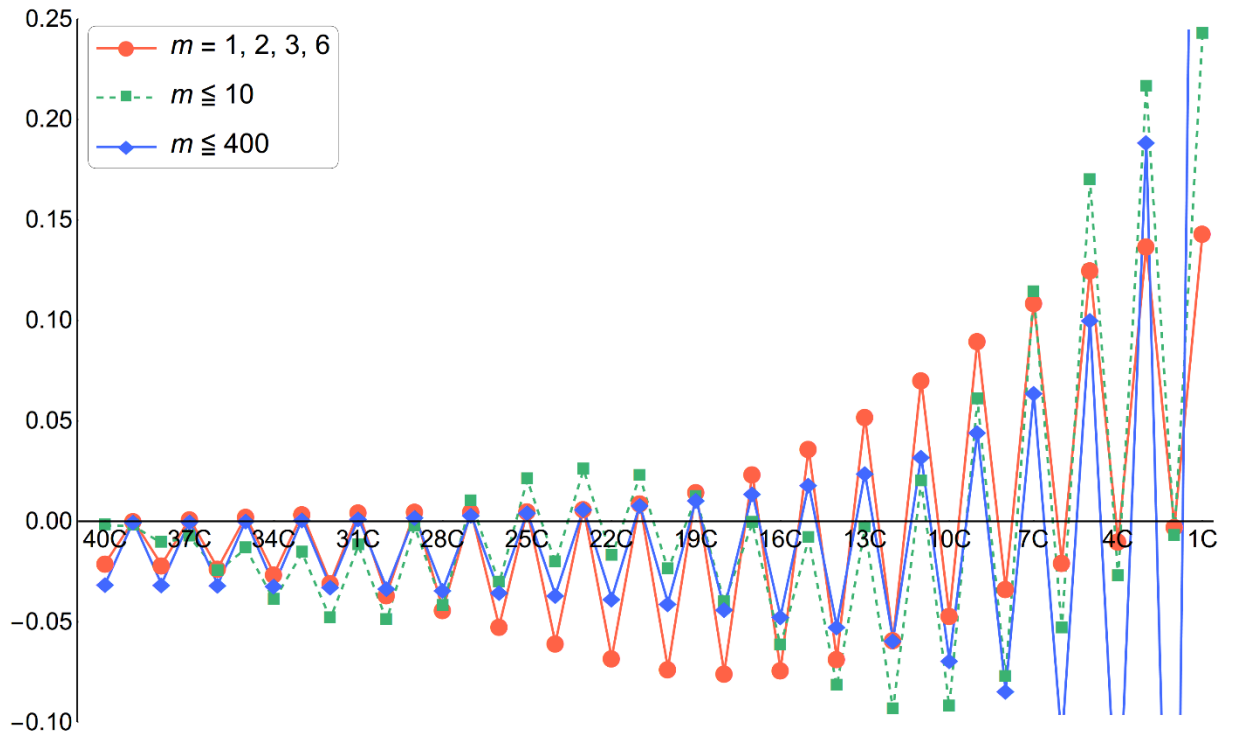
Table 9. $C_{20}H_2$ の Hückel 軌道の励起エネルギー

順位 m	(i, a)	帰属	励起エネルギー ($-\beta$ 単位)
1	(20, 21)	HOMO $\rightarrow$ LUMO	0.153211
2	(20, 22)	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	0.305972
3	(19, 21)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	0.305972
4	(20, 23)	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2	0.457388
5	(18, 21)	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	0.457388
6	(19, 22)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1	0.458734
7	(20, 24)	HOMO $\rightarrow$ LUMO+3	0.606568
8	(17, 21)	HOMO-3 $\rightarrow$ LOUMO	0.606568
9	(19, 23)	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2	0.610149
10	(18, 22)	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1	0.610149

式(116)に基づいて m 番目の励起までで打ち切った相互分極率 $-\pi_{p,1}^m$ を計算し、Figure 35 に示す。Figure 35(a)のように、 $m = 1, 2, 3, 6$ の励起の寄与のみ足し合わせた場合、C1, C2 の $-\pi_{p,1}^m$ の絶対値が過小評価されていることがわかる。C1 と C2 の値は $m \leq 200$ の励起の和でむしろよく再現されるようになるので、変角する CCH の周りの炭素原子では m に対する収束が遅いことがわかる。一方、変角する CCH から離れた炭素原子上で、 π 電子密度変化の振幅が減衰する様子と、その符号が交替する様子は、2 つの対称励起と 2 つの反対称励起のみを含む $m = 1, 2, 3, 6$ の励起の和でよく再現される。Figure 35(b)では、 $-\pi_{p,1}^m$ を $m \leq 10$ で切り捨てた場合、炭素鎖の左側半分で負の値となり、符号交替を正しく再現できない。このことは、遠い炭素領域ではバランスのとれた位相で $\pi_{p,q}^{a,i}$ が相殺すること重要であり、このような小さな電子密度変化の大きさが M_2 の緩やかな n 依存性、ひいては吸収強度の n 依存性を決定することを示唆する。



(a)



(b)

Figure 35. $C_{40}H_2$ の m 番目の励起までで打ち切ったときの相互分極率 $-\pi_{p,1}^m$. (a)や(b)の凡例に示した $m=1,2,3,6$ は式(120)の励起を意味し、 $m \leq 400$ は $C_{40}H_2$ のすべての励起を考慮したことを示す。

4.4.7. 固有値の安定性

Table 10. 直鎖 C₈H₂ の安定性行列の固有値 (hartree). 計算には Gaussian 09¹¹⁶ を用いた。

支配的な遷移	対称性	固有値
HOMO→LUMO	¹ Δ _u	0.1157965
	¹ Σ _u ⁺	0.2817158
HOMO-1→LUMO と 比較的小さな (HOMO→LUMO+1)	¹ Δ _g	0.1856768
	¹ Σ _g ⁺	0.2534869
HOMO→σ _g [*]	¹ Π _g	0.2440336
HOMO→LUMO+1 と 比較的小さな (HOMO-1→LUMO)	¹ Δ _g	0.2443675
	¹ Σ _g ⁺	0.3084083
HOMO-2→LUMO	¹ Δ _u	0.2468204
	¹ Σ _u ⁺	0.3158962
HOMO→σ _u [*]	¹ Π _u	0.2547161
HOMO→σ _g [*]	¹ Π _g	0.2682458

4.4.8. 外部ポテンシャルと電子密度の対称性

この付録では、本文で使用した 3 種類の線形応答関数が摂動ポテンシャルの対称性をどのようにに伝播させるか説明する。具体的には、式(78)の $\varphi_i(\mathbf{r})$ と $\varphi_a(\mathbf{r})$ がどちらも π 軌道の場合を分析した。方位角 ϕ の円筒座標と、 $\varphi_i(\mathbf{r})$ の 2 つの成分を π_{ix} と π_{iy} と表記すると

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = R_i(\rho, z) \frac{1}{\sqrt{\pi}} (\cos\phi, \sin\phi) \quad (129)$$

である。 $\varphi_a(\mathbf{r})$ の 2 つの成分も同様に表記する。 $\pi_i \rightarrow \pi_a$ から生じる 4 種類の励起の寄与は、式(78)の分母の軌道エネルギーが縮重していることを利用すると、次式のように示せる。

$$\begin{aligned} \chi_{\text{app}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq & 4 \frac{R_i(\rho, z) R_a(\rho, z) R_a(\rho', z') R_i(\rho', z')}{\varepsilon_{\pi_i} - \varepsilon_{\pi_a}} \\ & \times \frac{1}{\pi^2} \{ \cos^2\phi \cos^2\phi' + \sin^2\phi \sin^2\phi' + 2\cos\phi \sin\phi \cos\phi' \sin\phi' \} \end{aligned} \quad (130)$$

式(130)の右辺と $\delta v(\mathbf{r}')$ の積を、 ϕ' について積分すると方位角成分は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} & \cos^2\phi \cos^2\phi' + \sin^2\phi \sin^2\phi' + 2\cos\phi \sin\phi \cos\phi' \sin\phi' \\ & = \frac{1}{2} \{ 1 + \cos 2\phi \cos 2\phi' + \sin 2\phi \sin 2\phi' \} \end{aligned} \quad (131)$$

ここで、 $\delta v(\mathbf{r}')$ が σ 対称ならば、式(131)の右辺は σ 対称の電子密度変化 $\delta\rho(\mathbf{r})$ を与える。さらに、その右辺の第 2 項または第 3 項と $\delta v(\mathbf{r}')$ の積を積分すると 0 である。一方、 $\delta v(\mathbf{r}')$ の対称性が $\delta_{xx-yy} \propto \cos 2\phi'$ あるいは $\delta_{xy} \propto \sin 2\phi'$ ならば、式(131)の右辺と $\delta v(\mathbf{r}')$ の積 0 となる。しかし、第 2 項または第 3 項では、同じ δ 対称の成分が電子密度変化を与え、 $\pi \times \pi$ の対称表現が Σ^+ と Δ の和で構成されていることを表している。これはすべての(近似的な)線形応答関数に共通する特徴である。さらに、2 つの軌道 φ_i と φ_a の直積と φ_j と φ_b の直積が共通の既約表現を持つ場合、本文の式(77)と(78)における行列要素 $\mathcal{A}_{ai,bj}$ の値は 0 ではない。この場合、遷移密度 $\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_b(\mathbf{r}')$ が摂動ポテンシャル $\delta v(\mathbf{r}')$ を拾い、応答関数とその効果を座標点 $\mathbf{r}$ に伝播して電子密度変化 $\delta\rho(\mathbf{r})$ を生じるとき、 $\delta v(\mathbf{r}')$ と $\delta\rho(\mathbf{r})$ が同じ対称性を示す。

5. 結論

分子振動による吸収強度を分析するためには、遷移モーメントに含まれる機械的性質と電氣的性質、すなわち振動のポテンシャルエネルギー関数と双極子モーメント関数の双方に注目する必要がある。ローカルモードモデルを用いるとポテンシャルエネルギー関数は振動する局所的な構造にのみ依存し、エタノールの配座やポリインの炭素鎖長のようなその他の分子構造の影響を受けにくい。しかし、分子の双極子モーメント関数は分子構造に対して敏感に反応し、実験的に観測できる吸収強度の値から分子内の電荷分布や振動による電子密度の歪みややすさについて多くの情報を分析できる。本研究では、分子振動による外部ポテンシャルの変化と線形応答関数から得られる電子密度微分を用いた分析を通じて、アルコールの OH 倍音伸縮振動とポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収強度の分子依存性に解釈を与えるとともに、このような概念の一例を示した。

特に、第 3 章ではエタノールと、その CH₃ 基を CF₃ 基に置換した 2,2,2-トリフルオロエタノールを例とし、配座異性体を含めて OH 伸縮振動の強度をローカルモードモデルによって計算した。その計算結果を AIM 法と線形応答関数で分析したところ、OH 基に隣接する置換基上の結合モーメント、特に OH 基のアンチペリプラナー位にある CH 結合モーメントと、CC 結合モーメントの寄与が配座によって大きく変化するため、OH 伸縮振動の倍音における強度が配座によって大きく変化するとわかった。前者は、分子内静電相互作用 (OH 結合のアンチペリプラナー位では、OH 伸縮振動で誘起される静電ポテンシャルによって相対的に不安定化されやすい) と、立体電子効果 (酸素原子の孤立電子対の供与されやすさ) によって解釈できる。後者は、through-bond 相互作用によって配座によらず一定の方向に電子密度が歪む CC 結合の向きが、内部回転することで CC 結合モーメントが変化する純粋に幾何的な効果によるものと解釈できるとわかった。

また、第 4 章では直鎖ポリイン (C_{2n}H₂) の $\pi_g + \pi_u$ 結合音をローカルモードモデルと線形応答関数による電子密度微分、Coulson の相互分極率で理論的に解析し、(1) 特異に強い赤外吸収強度と (2) その n 依存性の由来を解釈した。その結果、(1) は sp 混成軌道による CH の比較的高い酸性度に基づき、CH 結合モーメントの大きさが大きいことによると解釈できた。また (2) は、CCH 変角による外部ポテンシャルの変化 (摂動) が、線形応答を通じて、C_{2n}H₂ の 1 次元の π 共役鎖上で遠方まで伝播するため、共役鎖が長いポリインほど大きく π 電子密度が歪み、結果として双極子モーメント関数が大きく変化することがわかった。これにより、長いポリインほど大きな $\pi_g + \pi_u$ 結合音の遷移モーメントを示し、吸収強度が増大するといえる。

6. 参考文献

- (1) Medvedev, E. S. Intensity Distributions in Molecular Overtone Vibrational Spectra. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 173–177.
- (2) Burberry, M. S.; Albrecht, A. C. Comments on the Concept of Universal Intensities in Local Mode Theory. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4768.
- (3) 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.
- (4) Medvedev, E. S. The Landau-Lifshitz Formula and the Correspondence Principle for Semiclassical Matrix Elements. *Theor. Math. Phys.* **1992**, *90*, 146–151.
- (5) Medvedev, E. S. The Accuracy of the Quasiclassical 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.
- (6) Medvedev, E. S. Towards Understanding the Nature of the Intensities of Overtone Vibrational Transitions. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 174307.
- (7) Medvedev, E. S.; Ushakov, V. G.; Conway, E. K.; Upadhyay, A.; Gordon, I. E.; Tennyson, J. Empirical Normal Intensity Distribution for Overtone Vibrational Spectra of Triatomic Molecules. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2020**, *252*, 107084.
- (8) Phillips, J. A.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Vaida, V. Integrated Intensities of OH Vibrational Overtones in Alcohols. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 377–383.
- (9) 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*, 3481–3486.
- (10) 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*, 11092–11101.
- (11) 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*, 4242–4251.
- (12) Takahashi, H.; Yabushita, S. Theoretical Analysis of Weak Adjacent Substituent Effect on the Overtone Intensities of XH (X = C, O) Stretching Vibrations. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5491–5502.
- (13) Henry, B. R. Use of Local Modes in the Description of Highly Vibrationally Excited Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 207–213.
- (14) Child, M. S. Local Mode Overtone Spectra. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 45–50.
- (15) Henry, B. R. The Local Mode Model and Overtone Spectra: A Probe of Molecular Structure and Conformation. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 429–435.
- (16) Wallberg, J.; Kjaergaard, H. G. Absolute Fundamental and Overtone OH and OD Stretching Intensities of Alcohols. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, *208*, 315–324.
- (17) Vogt, E.; Bertran Valls, P.; Kjaergaard, H. G. Accurate Calculations of OH-Stretching Intensities with a Reduced-Dimensional Local Mode Model Including Eckart Axis Embedding. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 932–942.
- (18) Kjaergaard, H. G.; Henry, B. R. The Relative Intensity Contributions of Axial and Equatorial

- CH Bonds in the Local Mode Overtone Spectra of Cyclohexane. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4841.
- (19) Takahashi, K.; Sugawara, M.; Yabushita, S. Theoretical Analysis of the CH Stretching Overtone Vibration of 1,2-Dichloroethylene. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2676–2684.
 - (20) Kirby, A. J. *Stereoelectronic Effects*; Oxford chemistry primers; Oxford University Press: Oxford; New York, 1996.
 - (21) Handler, G. S.; March, N. H. Linear Response Theory and Molecular Vibrations: The Thomas–Fermi Model. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 438–442.
 - (22) Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. Electronegativity: The Density Functional Viewpoint. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801–3807.
 - (23) Senet, P. Nonlinear Electronic Responses, Fukui Functions and Hardnesses as Functionals of the Ground-state Electronic Density. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6471–6489.
 - (24) Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 515–562.
 - (25) Sanderson, R. T. An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds. *Science* **1951**, *114*, 670–672.
 - (26) Ray, N. K.; Samuels, L.; Parr, R. G. Studies of Electronegativity Equalization. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3680–3684.
 - (27) Nalewajski, R. F. Electrostatic Effects in Interactions between Hard (Soft) Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 944–945.
 - (28) Nalewajski, R. F. A Study of Electronegativity Equalization. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2831–2837.
 - (29) Morita, A.; Kato, S. The Charge Response Kernel with Modified Electrostatic Potential Charge Model. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3909–3916.
 - (30) Jolly, A.; Benilan, Y. Review of Quantitative Spectroscopy of Polyynes. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2008**, *109*, 963–973.
 - (31) Wilson, E. H.; Atreya, S. K. Chemical Sources of Haze Formation in Titan’s Atmosphere. *Planet. Space Sci.* **2003**, *51*, 1017–1033.
 - (32) Krestinin, A. V. Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis. *Combust. Flame* **2000**, *121*, 513–524.
 - (33) Wakelam, V.; Smith, I. W. M.; Herbst, E.; Troe, J.; Geppert, W.; Linnartz, H.; Öberg, K.; Roueff, E.; Agúndez, M.; Pernot, P.; et al. Reaction Networks for Interstellar Chemical Modelling: Improvements and Challenges. *Space Sci. Rev.* **2010**, *156*, 13–72.
 - (34) Shindo, Fr.; Bénilan, Y.; Chaquin, P.; Guillemin, J.-C.; Jolly, A.; Raulin, Fr. IR Spectrum of C₈H₂: Integrated Band Intensities and Some Observational Implications. *J. Mol. Spectrosc.* **2001**, *210*, 191–195.
 - (35) Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 22. print.; Molecular spectra and molecular structure; van Nostrand: New York, 1987.
 - (36) Koops, Th.; Smit, W. M. A.; Visser, T. Measurement and Interpretation of the Absolute Infrared Intensities of Acetylene: Fundamentals and Combination Bands. *J. Mol. Struct.* **1984**, *112*, 285–299.
 - (37) Jones, A. V. Infra-Red and Raman Spectra of Diacetylene. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1952**, *211*, 285–295.

- (38) Matsumura, K.; Tanaka, T. The Effect of Bending Vibrations on the Dipole Moment of a Linear Polyatomic Molecule: Analysis of the Vibrational Changes and Transition Moments for Acetylene and Diacetylene. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *116*, 334–350.
- (39) Matsumura, K.; Tanaka, T. The Effect of Bending Vibrations on the Dipole Moment of a Linear Polyatomic Molecule: A Theoretical Treatment of the Vibrational Changes and Transition Moments. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *116*, 320–333.
- (40) Matsumura, K.; Kawaguchi, K.; Hirota, E.; Tanaka, T. Stark Modulation Infrared Diode Laser Spectroscopy of the $\nu_6 + \nu_8$ Band of Diacetylene. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *118*, 530–539.
- (41) Bjarnov, E.; Christensen, D. H.; Nielsen, O. F.; Augdahl, E.; Kloster-Jensen, E.; Rogstad, A. Vibrational Spectra and Force Field of Triacetylene. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1974**, *30*, 1255–1262.
- (42) Jolly, A.; Manceron, L.; Kwabia-Tchana, F.; Benilan, Y.; Gazeau, M.-C. Revised Infrared Bending Mode Intensities for Diacetylene (C_4H_2): Application to Titan. *Planet. Space Sci.* **2014**, *97*, 60–64.
- (43) Shindo, F.; Benilan, Y.; Guillemin, J.-C.; Chaquin, P.; Jolly, A.; Raulin, F. Ultraviolet and Infrared Spectrum of C_6H_2 Revisited and Vapor Pressure Curve in Titan's Atmosphere. *Planet. Space Sci.* **2003**, *51*, 9–17.
- (44) Doney, K. D.; Zhao, D.; Stanton, J. F.; Linnartz, H. Theoretical Investigation of the Infrared Spectrum of Small Polyynes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5501–5508.
- (45) Halonen, L.; Child, M. S.; Carter, S. Potential Models and Local Mode Vibrational Eigenvalue Calculations for Acetylene. *Mol. Phys.* **1982**, *47*, 1097–1112.
- (46) McCoy, A. B.; Sibert, E. L. Calculation of Infrared Intensities of Highly Excited Vibrational States of HCN Using Van Vleck Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3488–3493.
- (47) McCoy, A. B.; Sibert, E. L. The Bending Dynamics of Acetylene. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 459–468.
- (48) Sibert, E. L.; McCoy, A. B. Quantum, Semiclassical and Classical Dynamics of the Bending Modes of Acetylene. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 469–478.
- (49) Wong, B. M.; Steeves, A. H.; Field, R. W. Electronic Signatures of Large Amplitude Motions: Dipole Moments of Vibrationally Excited Local-Bend and Local-Stretch States of S_0 Acetylene. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18912–18920.
- (50) Jacobson, M. P.; Silbey, R. J.; Field, R. W. Local Mode Behavior in the Acetylene Bending System. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 845–859.
- (51) Jacobson, M. P.; Field, R. W. Acetylene at the Threshold of Isomerization. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3073–3086.
- (52) Changala, P. B.; Baraban, J. H.; Stanton, J. F.; Merer, A. J.; Field, R. W. Reduced Dimension Rovibrational Variational Calculations of the S_1 State of C_2H_2 . II. The S_1 Rovibrational Manifold and the Effects of Isomerization. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 024313.
- (53) Changala, P. B.; Baraban, J. H.; Merer, A. J.; Field, R. W. Probing Cis-Trans Isomerization in the S_1 State of C_2H_2 via H-Atom Action and Hot Band-Pumped IR-UV Double Resonance Spectroscopies. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 084310.
- (54) Steeves, A. H.; Park, G. B.; Bechtel, H. A.; Baraban, J. H.; Field, R. W. Communication: Observation of Local-Bender Eigenstates in Acetylene. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 071101.
- (55) Wong, B. M.; Thom, R. L.; Field, R. W. Accurate Inertias for Large-Amplitude Motions:

- Improvements on Prevailing Approximations. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7406–7413.
- (56) Torii, H. Delocalized Electrons in Infrared Intensities. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1056–1057*, 84–96.
- (57) Geerlings, P.; Fias, S.; Boisdenghien, Z.; De Proft, F. Conceptual DFT: Chemistry from the Linear Response Function. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4989.
- (58) Gázquez, J. L. Perspectives on the Density Functional Theory of Chemical Reactivity. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 3–10.
- (59) Sablon, N.; De Proft, F.; Geerlings, P. The Linear Response Kernel: Inductive and Resonance Effects Quantified. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1228–1234.
- (60) Sablon, N.; De Proft, F.; Geerlings, P. The Linear Response Kernel of Conceptual DFT as a Measure of Electron Delocalisation. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 192–197.
- (61) Sablon, N.; De Proft, F.; Solà, M.; Geerlings, P. The Linear Response Kernel of Conceptual DFT as a Measure of Aromaticity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3960.
- (62) Fias, S.; Geerlings, P.; Ayers, P.; De Proft, F. σ , π Aromaticity and Anti-Aromaticity as Retrieved by the Linear Response Kernel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2882.
- (63) McLachlan, A. D.; Ball, M. A. Time-Dependent Hartree–Fock Theory for Molecules. *Rev. Mod. Phys.* **1964**, *36*, 844–855.
- (64) Čížek, J.; Paldus, J. Stability Conditions for the Solutions of the Hartree–Fock Equations for Atomic and Molecular Systems. Application to the Pi-Electron Model of Cyclic Polyenes. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3976–3985.
- (65) Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XVIII. Constraints and Stability in Hartree–Fock Theory. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045–3050.
- (66) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Stability Analysis for Solutions of the Closed Shell Kohn–Sham Equation. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
- (67) Bader, R. F. *Atoms in Molecules*; Wiley Online Library, 1990.
- (68) Bader, R. F. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- (69) Torii, H. Intermolecular Charge Flux as the Origin of Infrared Intensity Enhancement upon Halogen-Bond Formation of the Peptide Group. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034504.
- (70) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1. iss. as ... paperback.; International series of monographs on chemistry; Oxford Univ. Press [u.a.]: New York, NY, 1994.
- (71) Yang, W.; Cohen, A. J.; De Proft, F.; Geerlings, P. Analytical Evaluation of Fukui Functions and Real-Space Linear Response Function. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144110.
- (72) Koch, U.; Popelier, P. L. A. Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747–9754.
- (73) Lipkowski, P.; Grabowski, S. J.; Robinson, T. L.; Leszczynski, J. Properties of the C–H $\cdots$ H Dihydrogen Bond: An Ab Initio and Topological Analysis. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10865–10872.
- (74) César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; da Silva, J. V.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. A Charge–Charge Flux–Dipole Flux Decomposition of the Dipole Moment Derivatives and Infrared Intensities of the AB₃ (A=N, P; B=H, F) Molecules. *Chem. Phys.* **2005**, *317*, 35–42.
- (75) Vila, A.; Mosquera, R. A. Atoms in Molecules Interpretation of the Anomeric Effect in the O–C–O Unit. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1516–1530.

- (76) Ferro-Costas, D.; Vila, A.; Mosquera, R. A. Anomeric Effect in Halogenated Methanols: A Quantum Theory of Atoms in Molecules Study. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1641–1650.
- (77) Galimberti, D.; Milani, A.; Castiglioni, C. Charge Mobility in Molecules: Charge Fluxes from Second Derivatives of the Molecular Dipole. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 164115.
- (78) Bader, R. F. W. Virial Field Relationship for Molecular Charge Distributions and the Spatial Partitioning of Molecular Properties. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3320.
- (79) Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J.; Wiberg, K. B. Properties of Atoms in Molecules: Dipole Moments and Transferability of Properties. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1142.
- (80) Keith, T. A. Atomic Response Properties. In *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*; Matta, C. F., Boyd, R. J., Eds.; WILEY-VCH: Weinheim, 2007; p 61.
- (81) Laidig, K. E.; Bader, R. F. W. Properties of Atoms in Molecules: Atomic Polarizabilities. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7213.
- (82) Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- (83) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- (84) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, $Z=11-18$. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- (85) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (86) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (87) Cerjan, C.; Kulander, K. C. Efficient Time Propagation for Finite-Difference Representations of the Time-Dependent Schrödinger Equation. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, *63*, 529–537.
- (88) Sugawara, M.; Kato, M.; Fujimura, Y. Nuclear Wave-Packet Theory of Above-Threshold Dissociation of Hydrogen Molecular Ions. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 203–208.
- (89) McCullough, E. A. Dynamics of the Collinear $H+H_2$ Reaction. I. Probability Density and Flux. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3578.
- (90) Keith, T. A.; Gristmill, T. K. AIMAll (Version 15.09.27) Software, 2015.
- (91) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- (92) Juaristi, E.; Cuevas, G. Recent Studies of the Anomeric Effect. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5019–5087.
- (93) Sazonov, I. E.; Zhirnov, N. I. Classical Calculation of the Intensity Distribution in the Vibrational-Rotational Spectra of Diatomic Molecules. *Opt Spectrosc* **1973**, *34*, 254–256.
- (94) Takahashi, H.; Takahashi, K.; Yabushita, S. Interpretation of Semiclassical Transition Moments through Wave Function Expansion of Dipole Moment Functions with Applications to the OH Stretching Spectra of Simple Acids and Alcohols. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4834–4845.
- (95) Paolo, T. D.; Bourdéron, C.; Sandorfy, C. Model Calculations on the Influence of Mechanical and Electrical Anharmonicity on Infrared Intensities: Relation to Hydrogen Bonding. *Can. J.*

- Chem.* **1972**, *50*, 3161–3166.
- (96) Gussoni, M.; Castiglioni, C. Infrared Intensities. Use of the CH-Stretching Band Intensity as a Tool for Evaluating the Acidity of Hydrogen Atoms in Hydrocarbons. *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 1–18.
 - (97) Milani, A.; Galimberti, D.; Castiglioni, C.; Zerbi, G. Molecular Charge Distribution and Charge Fluxes from Atomic Polar Tensors: The Case of OH Bonds. *J. Mol. Struct.* **2010**, *976*, 342–349.
 - (98) Nakatsuji, H. Common Nature of the Electron Cloud of a System Undergoing Change in Nuclear Configuration. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 24–30.
 - (99) Nakatsuji, H. Electron-Cloud Following and Preceding and the Shapes of Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 30–37.
 - (100) Wiberg, K. B.; Wendoloski, J. J. Charge Redistribution in the Molecular Vibrations of Acetylene, Ethylene, Ethane, Methane, Silane and the Ammonium Ion. Signs of the M-H Bond Moments. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 586–593.
 - (101) Bader, R. F. W.; Bandrauk, A. D. Molecular Charge Distributions and Chemical Binding. III. The Isoelectronic Series N₂, CO, BF, and C₂, BeO, LiF. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1653–1665.
 - (102) Salem, L. Theoretical Interpretation of Force Constants. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1227.
 - (103) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
 - (104) Alexeev, Y.; Schmidt, M. W.; Windus, T. L.; Gordon, M. S. A Parallel Distributed Data CPHF Algorithm for Analytic Hessians. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1685–1694.
 - (105) Champagne, B.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E.-J.; Soubra-Ghaoui, C.; Robins, K. A.; Kirtman, B. Assessment of Conventional Density Functional Schemes for Computing the Dipole Moment and (Hyper)Polarizabilities of Push–Pull π -Conjugated Systems. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4755–4763.
 - (106) Wada, Y.; Morisawa, Y.; Wakabayashi, T. Spectroscopic Characterization of a Series of Polyyne–Iodine Molecular Complexes H(C $\equiv$ C)_nH(I₆) of $n=5-9$. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *541*, 54–59.
 - (107) Hoy, A. R.; Mills, I. M.; Strey, G. Anharmonic Force Constant Calculations. *Mol. Phys.* **1972**, *24*, 1265–1290.
 - (108) Pitzer, R. M.; Kern, C. W.; Lipscomb, W. N. Evaluation of Molecular Integrals by Solid Spherical Harmonic Expansions. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 267–274.
 - (109) Bader, R. F. W.; Bandrauk, A. D. Relaxation of the Molecular Charge Distribution and the Vibrational Force Constant. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1666–1675.
 - (110) Coulson, C. A.; Longuet-Higgins, H. C. The Electronic Structure of Conjugated Systems. I. General Theory. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1947**, *191*, 39–60.
 - (111) Coulson, C. A.; Longuet-Higgins, H. C. The Electronic Structure of Conjugated Systems. II. Unsaturated Hydrocarbons and Their Hetero-Derivatives. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1947**, *192*, 16–32.
 - (112) Coulson, C. A.; Rushbrooke, G. S. Note on the Method of Molecular Orbitals. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1940**, *36*, 193–200.
 - (113) Vanderauwera, J.; Hurtmans, D.; Carleer, M.; Herman, M. The N3 Fundamental in C₂H₂. *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *157*, 337–357.

- (114) Plíva, J. Molecular Constants for the Bending Modes of Acetylene $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *44*, 165–182.
- (115) El Hachtouki, R.; Auwera, J. V. Absolute Line Intensities in Acetylene: The 1.5-Mm Region. *J. Mol. Spectrosc.* **2002**, *216*, 355–362.
- (116) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09 Revision E.01*.

7. 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、同大理工学部 藪下 聡 教授（当時。本論文執筆時点では名誉教授）と、畑中 美穂 准教授のご指導のもとに行いました。お二人より賜ったご指導とご鞭撻に対して深く御礼申し上げます。特に藪下 聡名誉教授には指導教員として学士から後期博士課程前半まで、至らぬ著者に研究テーマのご推薦、研究推進の方法、論文の執筆方法など多岐にわたり多大なご指導をいただきました。重ねて御礼申し上げます。また、畑中 美穂 准教授には後期博士課程後半の指導教員として、研究の意義や伝え方を含めてご指導いただきました。こちらも重ねて御礼申し上げます。

本論文の審査におきましては、慶應義塾大学 中嶋 敦教授、同 近藤 寛教授、同 吉岡 直樹 教授 に副査の労をお執りいただきました。ご多忙にも関わらず、本論文の細部にわたりご指導いただき、感謝申し上げます。

日々の研究においては藪下研究室と畑中研究室の皆様、特に本研究と同じ分子振動の研究に取り組んだ高橋博一さん、古舘駿貴さん、久賀谷有人さん、ほか多数の方々に多大なるご協力とご支援を頂きました。こちらも厚く御礼申し上げます。

最後に、私の研究生活を支えてくれた両親、妻と息子、友人に感謝します。