

# 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	高橋 開人
主 論 文 題 目： XH Stretching Vibrational Spectra: A Theoretical Perspective (XH結合の伸縮振動スペクトル：理論的視点からの洞察)				
(内容の要旨) 重い原子と水素原子からなる XH 結合の伸縮振動のスペクトルの解析には、一般に用いられるノーマルモード描像(NM 描像)よりも、その結合が分子内で独立に振動するローカルモード描像(LM 描像)のほうが適している。このため、これらのスペクトルのピーク位置および吸収強度は、その XH 結合の強さや分子内環境を色濃く反映する。その一方で、Burberry と Albrecht は様々な液体炭化水素化合物の CH 高次倍音振動スペクトルを測定し、CH 結合の高次倍音振動に関する “Universal Intensity Concept” (UIC)を公表した。彼らは、振動量子数 $v = 3, 4, 5, 6$ への CH 伸縮振動の遷移は、分子の形に関係なく各 CH 結合についてほぼ等しい値になるという興味深い提案を行った。本研究では、OH 結合、SH 結合、CH 結合の伸縮振動のスペクトルを理論的に求め、UIC に関して知見を得ることを目的とする。 第一章と第二章では、NM と LM の解説を行い、XH 結合の伸縮振動スペクトルの記述における LM 描像の優位性を述べる。本研究では、密度汎関数法(DFT 法)によってポテンシャル関数計算し、振動の量子論的ハミルトニアンをグリッド法及び element free ガレルキン法を用いて解く。得られた振動の波動関数と DFT 法より得られた双極子モーメント関数(DMF) を用いて、XH 伸縮振動スペクトルの吸収強度を求めた。吸収強度について詳しい知見を得るために、吸収強度の sum rule を用いて XH 伸縮振動の遷移モーメントの有効な方向を求める。このことによって、DMF ベクトルの三成分に依存していた吸収強度の議論を、一成分の DMF の議論に単純化することができる。 第三章においては、アルコール、酸、水分子及び OH ラジカルの OH 伸縮振動スペクトルの計算結果を述べる。水分子を例にして、OH 伸縮振動の高次倍音スペクトルの記述において NM が破綻することを示す。回転異性体を含む酸やアルコールにおいては、ピーク位置だけでなく吸収強度までもが立体配座によって異なることを報告する。さらに、波動関数展開法及び半古典論を用いた分析から、DMF における分子依存性からくる違いは倍音の吸収強度に小さな寄与しか与えないことを示し、UIC について理論的解釈を与える。第四章では、チオ酸及びチオール SH 結合の計算結果を、OH 結合のものと対比しながら詳しく議論する。炭素上の混成軌道の違いが、その有機化合物の CH 伸縮振動スペクトルに与える影響について、第五章で考察する。 結論においては、理論計算という手法を用いて XH 伸縮振動スペクトルに関して得られた知見をまとめた。				