

## 非調和振動に関する研究の現状

### Present Status of Research on Anharmonic Molecular Vibrations

東京大学名誉教授 田隅三生

Mitsuo TASUMI

Professor Emeritus of the University of Tokyo

[tasumi@sapiarc.com](mailto:tasumi@sapiarc.com)

分子振動はすべて非調和振動である。換言すれば、Hookeの法則にしたがうものではない。最も簡単な2原子分子の分子内ポテンシャル  $V$  の一般式は

$$V = (1/2)K_{rr}(\Delta r)^2 + K_{rrr}(\Delta r)^3 + K_{rrrr}(\Delta r)^4 + \dots \quad (1)$$

と表される。ここで、 $\Delta r$  は結合長の変化、 $K_{rr}$ 、 $K_{rrr}$ 、 $K_{rrrr}$  はそれぞれ2次、3次、4次の力の定数である。右辺第1項は調和項、第2項以降は非調和項である。非調和項は調和項に比べて一般に小さいが、完全に無視できるわけではない。文献1には、多数の2原子分子の平衡結合長と非調和ポテンシャルに関するデータが収録されている（関連文献とともに）。

3原子分子を含む多原子分子についての非調和振動に関する研究は、2原子分子に関するもののように進んでいるとは言えない。その理由は、分子内ポテンシャルの一般式が式1よりも格段に複雑になることから、容易に理解できる。3原子分子については、伸縮の座標が2個、変角の座標が1個あるから、それらについて、式1の「対角項」的なものだけでなく、多数の「交差項」がある。それらの力の定数を実測スペクトルの解析から決める試みは1970年代半ばまで続けられたが（文献2, 3参照）、その後この種の研究は積極的には行われてはいない。

3原子分子を含む多原子分子の振動エネルギー準位には、非調和ポテンシャルの「交差項」に基づくフェルミ共鳴が起こる可能性が存在する。これは、1つの振動の準位と他の振動のたとえば倍音の準位とが極めて接近する場合、それらが反発しあって、2つのかなり離れた準位が生じる現象で、実測スペクトルの解析において、その可能性を考慮することは重要である。

1930年代から1970年代まで、約40年間にわたって、多原子分子の振動スペクトルの解析、実際には、測定される各バンドがどのような分子振動に基づくものかを知ること（バンドの帰属）は、調和近似（harmonic approximation、式1での第1項だけを考えるもの）のもとで行われてきた。これによって、基本的な分子の基準振動（normal vibration）に関する理解は深まったが、基準振動数に実測された基本音の振動数（振動基底状態から第1振動励起状態への遷移に対応する振動数；実際には  $\text{cm}^{-1}$  単位で表される波数が用いられる）を用いるのが普通なので、分子振動の非調和性は事実上無視されていた。基準振動は実在するものではなく、いわば仮想的なものであることはほとんど忘れられていた。

振動解析に量子化学計算を応用しようという試みは、1960年代から始まっていたが、計算される波数値が実測値から離れ過ぎていて、実用にならなかった。しかし、高速のコンピュ

ーターが使えるようになり、量子化学計算の計算方法の発展とともに、それらをコード化したソフトウェアが進歩した 1980 年代になって、大きな変化が起きた。1 つのきっかけになったのは文献 4 であった。この論文では、計算された振動数に一定の数値をかけて、計算された波数値をスケールすること（スケーリング）によって、実測値に近づけるという手法が提案されていた。この手法の物理的根拠は確固としたものではないが、少なくとも  $3000\text{ cm}^{-1}$  付近の O-H, N-H, C-H 伸縮振動などの非調和性を補正するという意味を持っている。このため、スケーリングは広く用いられて、現在に及んでいる。

1990 年代から、量子化学計算によって分子の非調和振動の波数を計算するためのソフトウェアの開発が始まった。これらは量子化学の応用範囲を拡げることが目的にしている場合が多いので、振動分光学の立場からは必ずしも注目されなかったが、実測値にかなり近い計算値を得た例もある。

2000 年代に入って、S. Hirata（平田聡、当時フロリダ大学、現在イリノイ大学）や K. Yagi（八木清、現在理研）の努力によって、 $\text{CO}_2$  及びその同位体のラマンスペクトルに実測されるフェルミ共鳴を量子化学計算によって見事に再現することができた（文献 5）。

2010 年ごろから、市販の量子化学計算プログラム・パッケージでも分子の非調和振動を取り扱うことができるようになった。現段階で、これらのプログラム・パッケージで取り扱える非調和振動関係の諸量は、振動分光学の立場からは十分に満足できるものとはいえない。しかし、用いることのできる計算方法と基底関数を慎重に選択することによって、かなり大きな分子についても、実測値に近い計算値を得ることができていることがわかってきた。本講演では、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ （トランス形及びゴーシュ形）,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  などに関する計算結果を示す。また、信頼できる基本音の実測値を得ることが必要なことにも言及する。

分子の非調和振動に関する情報は、その分子の機能や反応を考察するうえで有用なものとなる可能性がある。これらを解明することは、これからの研究の課題である。

本講演は、多くの方々の協力を得て可能となったものであることを記して、感謝の意を表す。

1. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979).
2. 鈴木功, 「分子の非調和ポテンシャルと非調和振動」, 化学と工業, **21**, 174–182 (1968).
3. I. Suzuki, Anharmonic Potential Functions in Polyatomic Molecules As Derived from Their Vibrational and Rotational Spectra, *Applied Spectroscopy Reviews*, **9**, 249–301 (1975).
4. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, and A. Vargha, Combination of Theoretical ab Initio and Experimental Information to Obtain Reliable Harmonic Force Constants. Scaled Quantum Mechanical (SQM) Force Fields for Glyoxal, Acrolein, Butadiene, Formaldehyde, and Ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7037–7047 (1983).
5. V. Rodriguez-Garcia, S. Hirata, K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, I. Schweigert, and M. Tasumi, Fermi resonance in  $\text{CO}_2$ : A combined electronic coupled-cluster and vibrational configuration-interaction prediction, *J. Chem. Phys.*, **126**, 124303 (2007).