

4P001

ポリインの最低変角振動波数およびその吸収強度が三重結合の本数の二乗に逆比例する理由
(慶大院・東工大) ○露木雅文¹、金森英人²、藪下聡¹

Why are both the frequencies and the absorption intensities of the lowest bending vibration of polyene inversely proportional to the square of the number of triple bonds?

(Keio Univ.¹, Tokyo Tech.²) ○Masafumi Tsuyuki¹, Hideto Kanamori², Satoshi Yabushita¹

【序】 直線分子シアノポリイン $H-(C\equiv C)_n-CN$ は星間空間に多く存在しており^[1], またその前駆体としてのポリイン $H-(C\equiv C)_n-H$ の存在も予想されている。これらの直線分子は地球上に安定に存在せず, 理論計算の情報が必要な意味を持つ。さらに, 直線分子であるポリインは単純なモデル化が容易である。このような観点から, 本研究ではポリインの最低変角振動波数の基準振動 Q_{lb} (図 1) に注目し, その振動波数・吸収強度と三重結合数 n の関係を議論する。

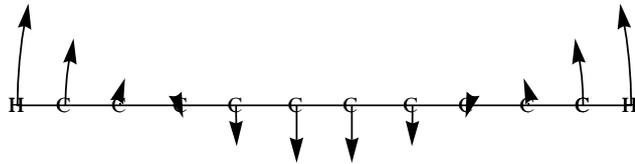


図 1. $H-(C\equiv C)_5-H$ の最低変角振動波数の基準振動 Q_{lb}

【計算・議論】

Q_{lb} が CCC 変角振動となる $n=2\sim 10$ のポリインについて GAUSSIAN 09 で B3LYP/6-311++G(3df,3pd) を用いた基準振動解析を行った。 Q_{lb} の波数, 吸収強度の計算値を Cn^{-2} に最小二乗近似すると, 波数では $C=972.808$ (決定係数 $R^2=0.99884$), 吸収強度では $C=38.1683$ ($R^2=0.999254$) となり, 極めて良くフィットした(図 2)。また, 内部座標に基づいた Q_{lb} に沿った有限の変位に対するポテンシャル計算でも, 基準振動解析で得た力の定数 ($0.00041107 \text{ hartree} \cdot \text{amu}^{1/2} / \text{bohr}^2$) と良く一致する ($R^2=0.99988$, 図 3) ため, 調和近似は妥当といえる。

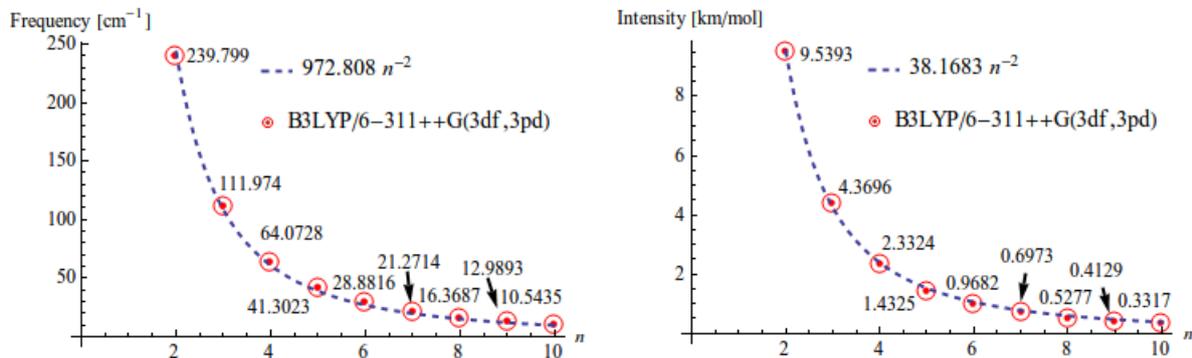


図 2 $H-(C\equiv C)_n-H$ の B3LYP/6-311++G(3df,3pd) による Q_{lb} の基準振動解析結果 (波数: 左, 吸収強度: 右)

Seitz らはポリインの変角振動を弦の振動でモデル化し, 弦の伸びも考慮すると振動量子数 v の振動数は $\tilde{\nu}_{v0} = \frac{va}{2L_0} \sqrt{\frac{k'}{M}}$ と表せることを示した^[2]。ここで, a は振幅, L_0 は伸びる前の弦の長さ, k' は伸び方向の力の定数, M は質量である。ポリインでは $L_0 \propto n$, $M \propto n$, $k' \propto n^{-1}$ なので, 上式を用いて $\tilde{\nu}_{v0} \propto n^{-2}$ となることが説明できる。

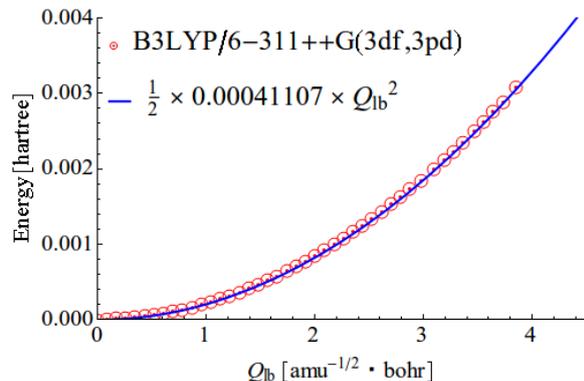


図 3 $H-(C\equiv C)_5-H$ の Q_{lb} に沿ったポテンシャル曲線

一方、基音の吸収強度は $A(1) = 2.51 |\langle 1|\mu|0 \rangle|^2 \tilde{\nu}_{10}$ と書ける。ただし、 $\langle 1|\mu|0 \rangle$ は遷移モーメントであり、単位は $A(1)$ を km/mol、 $\langle 1|\mu|0 \rangle$ を debye、 $\tilde{\nu}_{10}$ を cm^{-1} とした。ポテンシャルを調和近似した上で、 μ を基準座標 Q で展開すれば $\langle 1|\mu|0 \rangle = M_1 \langle 1|Q|0 \rangle$ より、 $\langle 1|Q|0 \rangle = (\hbar/4\pi c \tilde{\nu}_{10})^{1/2}$ だから、 $A(1) \propto M_1^2$ となる。

双極子モーメント関数 μ を計算すると、 Q_{lb} に沿った有限な変位に対して $\mu \approx M_1 Q_{\text{lb}}$ と Q_{lb} の 1 次式で表せ (図 4)、非線形性は無視できる。なおかつ、その傾き M_1 は $M_1 \propto n^{-1}$ となる (図 5)。したがって、吸収強度が n^2 に比例する本質的な理由はこの μ の n 依存性にある。

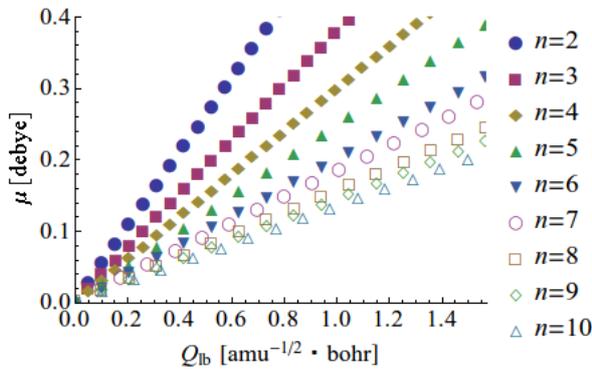


図 4 Q_{lb} に沿った双極子モーメント関数

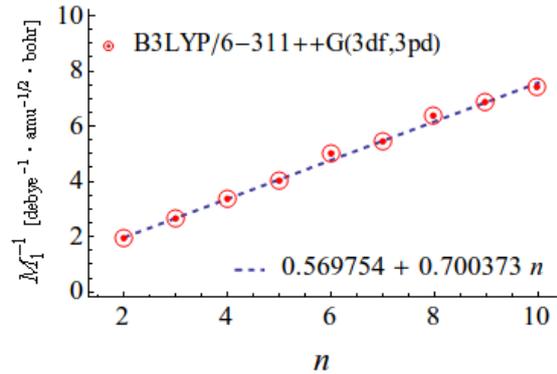


図 5 M_1 の逆数の n 依存性

図 5 の n 依存性を説明するため、ポリインの ADCH 電荷 (Atomic Dipole moment Corrected Hirshfeld Charge) $^{[3]}$ を計算した (図 6)。図 6 より、ポリインの分極は両端の CH 間の分極 q が大半であり、 Q_{lb} によって生じる分子軸垂直方向の CH 間距離を R_{\perp} とすれば、 $\mu = M_1 Q_{\text{lb}} \approx 2q R_{\perp}$ と書ける。また、 q の計算値に n 依存性はほとんどないので、 $M_1 = \left[\frac{\partial \mu}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0 \approx 2q \left[\frac{\partial R_{\perp}}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0$ となる。実際に、 Q_{lb} の変位ベクトルより $\left[\frac{\partial R_{\perp}}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0$ を計算すると n^{-1} に比例して減少し (図 7)、 M_1 の n 依存性を説明できる。つまり、吸収強度が n^2 に比例して減少するのは、炭素鎖が長くなるほど両端の C と H の振動方向の距離が Q_{lb} によって変化しにくくなることに由来することがわかった。これは、変位ベクトルの規格化により Q_{lb} に対する分子全体の振幅が小さくなることと、同じ振幅でも原子数が多くなるほど個々の原子に割り当てられる変位が小さくなることによる (図 8)。

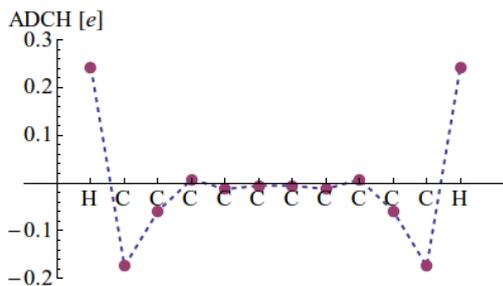


図 6 平衡核間距離の $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_5-\text{H}$ の ADCH 電荷

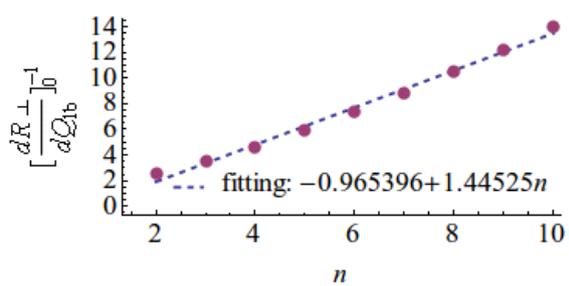


図 7 $\left[\frac{\partial R_{\perp}}{\partial Q_{\text{lb}}} \right]_0$ の逆数の n 依存性

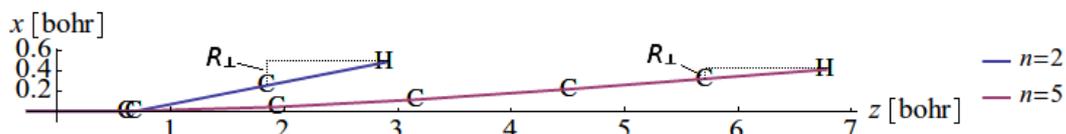


図 8 $Q_{\text{lb}} = 1$ のときの $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{H}$ の構造 (中心より右半分のみ) と R_{\perp} の大きさ。振幅 (H 原子の x 座標) を A とすれば $R_{\perp} \approx A/n$ となることがわかる

【参考文献】 [1] H.W. Kroto, et al., *ApJ*, **219** (1978) L133. [2] C. Seitz, A.L.L. East, *Mol. Phys.*, **101** (2003) 1267. [3] T. Lu, F. Chen, *J. Theor. Comput. Chem.*, **11**, (2012) 163.