

ポリインの  $\pi_g + \pi_u$  結合音吸収強度のローカルモード描像による理論解析(慶大院<sup>1</sup>・東工大院<sup>2</sup>) ○露木雅文<sup>1</sup>、金森英人<sup>2</sup>、藪下聡<sup>1</sup>Theoretical analysis of  $\pi_g + \pi_u$  combination bands of polyynes using local-mode model (Keio Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Tech.<sup>2</sup>) ○Masafumi Tsuyuki<sup>1</sup>, Hideto Kanamori<sup>2</sup>, Satoshi Yabushita<sup>1</sup>

【序】直線分子ポリイン  $H-[C\equiv C]_n-H$  は宇宙空間における様々な有機物の前駆体と予想されるが回転遷移が禁制のため、その観測のために振動遷移に関する情報は重要である。特にポリインの  $\pi_g + \pi_u$  結合音の吸収強度は、他の基音と同程度の値を示し、さらに炭素鎖長  $n$  に応じて増加すると実験的に知られているが、その系統的な理解は得られていない。本研究ではローカルモード描像の CCH 変角振動を用い、この結合音の吸収強度の  $n$  依存性を論じる。

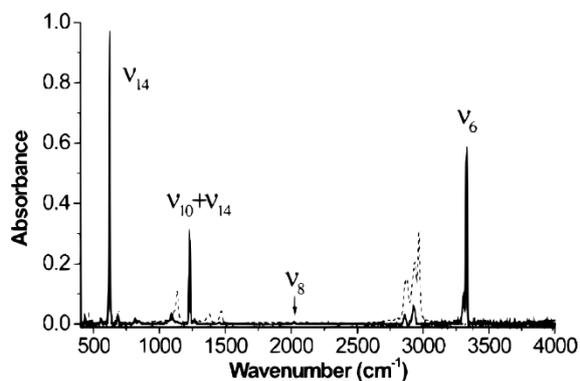


図 1.  $H-[C\equiv C]_4-H$  の 293K における IR スペクトル<sup>[1]</sup>  
 $V_6$ : CH 伸縮振動,  $V_{10}$ :  $\pi_g$  変角振動,  $V_{14}$ :  $\pi_u$  変角振動

【理論と計算方法】<sup>[2,3,4]</sup>

$\pi_g + \pi_u$  結合音吸収は、直線分子 ( $D_{\infty h}$  点群) ポリインの  $\pi_g$  変角振動と  $\pi_u$  変角振動の同時基音励起による。その積分吸収強度 [ $km/mol$  単位] は  $A_{\pi_g + \pi_u} = 2.51 \tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u} \left| \langle \phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} | \mu | \phi_{\pi_g}^{v=0} \phi_{\pi_u}^{v=0} \rangle \right|^2$  であり、 $\pi_g + \pi_u$  結合音の吸収波数  $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$  [ $cm^{-1}$  単位] と遷移モーメント  $\langle \phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} | \mu | \phi_{\pi_g}^{v=0} \phi_{\pi_u}^{v=0} \rangle$  [Debye 単位] を計算すれば良い。

基準振動解析では  $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u} = \tilde{\nu}_{\pi_g} + \tilde{\nu}_{\pi_u}$ 、遷移モーメントは  $\pi_g$  と  $\pi_u$  の振動波動関数の積から計算できる。波動関数の対称性は  $\pi_g \otimes \pi_u = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$  であり、光学活性な  $\Sigma_u^+$  には  $z$  (分子軸方向成分) が属するので、 $\mu_z$  のみが遷移モーメントに寄与する。そこで、基準座標  $Q_{\pi_g}$  と  $Q_{\pi_u}$  で  $\mu_z$  を展開すると

$$\mu_z(Q_{\pi_g}, Q_{\pi_u}) = \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_{\pi_g}} Q_{\pi_g} + \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_{\pi_u}} Q_{\pi_u} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial Q_{\pi_g}^2} Q_{\pi_g}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial Q_{\pi_u}^2} Q_{\pi_u}^2 + \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial Q_{\pi_g} \partial Q_{\pi_u}} Q_{\pi_g} Q_{\pi_u} + \dots = \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial Q_{\pi_g} \partial Q_{\pi_u}} Q_{\pi_g} Q_{\pi_u} + \dots$$

と  $Q_{\pi_g}$  と  $Q_{\pi_u}$  の積を含む項のみ非ゼロであるため、基準座標では 2 次元以上のポテンシャルエネルギー関数 (PEF) と双極子モーメント関数で振動状態計算を行う必要がある。本研究では GAMESS プログラムで電子状態計算に B3LYP/6-311++G(3df,3pd)、振動状態計算に PT2-VSCF (Vibrational Self-Consistent Field) 法を用いた。

一方、振動座標をユニタリ変換し、炭素鎖の左端と右端のローカル CCH 変角振動  $q_l$ ,  $q_r$  を振動座標とすると

$$\mu_z(q_r, q_l) = \frac{\partial \mu_z}{\partial q_r} q_r + \frac{\partial \mu_z}{\partial q_l} q_l + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r^2} q_r^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_l^2} q_l^2 + \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r \partial q_l} q_r q_l + \dots = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r^2} q_r^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_l^2} q_l^2 + \dots$$

$q_r$  か  $q_l$  を単独で含む項のみが非ゼロの値となる。また、振動波動関数は  $\phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} \approx \psi_r^{v=2} \psi_l^{v=0} - \psi_r^{v=0} \psi_l^{v=2}$  と倍音ローカル変角振動で近似できる。炭素鎖両端のローカルな CCH 変角 ( $q_l$  と  $q_r$ ) は縮重しているため、ローカルモード描像では 1 次元振動問題として  $\pi_g + \pi_u$  結合音を扱える。振動座標が 2 次元の VSCF 法よりも 1 次元のローカルモード計算のほうが計算コストおよび精度の両面で有利である。本研究では電子状態計算に Gaussian09 RevD.01 の B3LYP/6-311++G(3df,3pd) を用い、ローカルモード計算を Grid 法で行った。

## 【結果と議論】

ローカルモード計算の結果は実験値の傾向をよく再現(図2参照)し、PT2-VSCF よりも良い結果といえる。ローカルモード計算では炭素鎖長  $n$  に対して波数は  $1214 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$  に収束し、吸収強度は線形的に増大する。

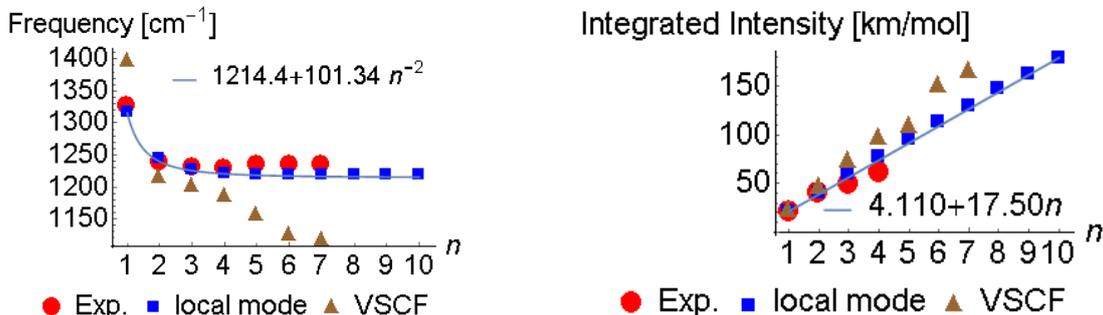


図2 H-[C≡C] $_n$ -H の B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による  $\pi_g + \pi_u$  結合音の実験値<sup>[1,5,6,7,8]</sup>と解析結果

波数が  $n$  に対して収束傾向にあるのは、 $q$ に関する PEF が CCH 周辺の局所的な構造だけに依存するためである。一方、 $n$  に対する吸収強度の線形性は  $\mu_z(q)$  に基づく。 $\mu_z(q)$  はほぼ2次関数で近似でき(図3参照)、その2次の係数  $M_2$  は  $-\sqrt{n}$  に比例する(図4参照)。これが吸収強度の線形性の原因である。

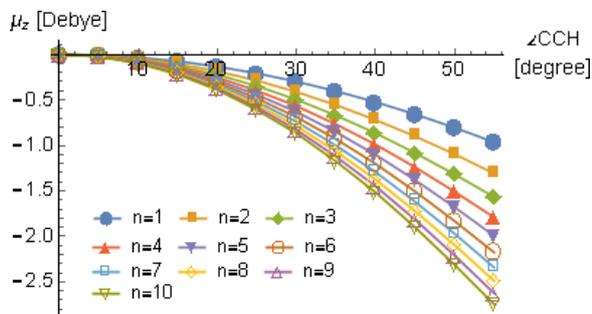


図3  $\mu_z(q)$  の  $n$  依存性

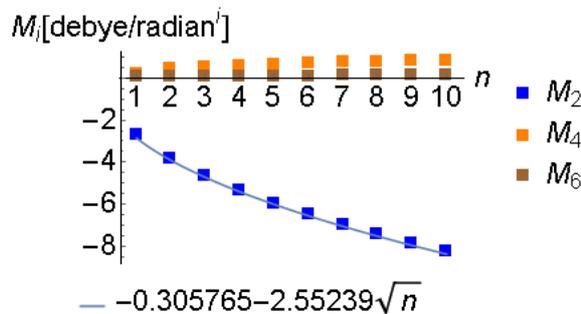


図4  $\mu_z(q) \approx M_2 q^2 + M_4 q^4 + M_6 q^6$  の  $n$  依存性

図4を説明するため、AIMAllプログラム<sup>[9]</sup>でBaderのAIM(Atoms in Molecules)法<sup>[10]</sup>によるAtomic Dipole  $\mu_{z,a}(q)$  と Atomic Charge Dipole  $\mu_{z,c}(q)$  への分割  $\mu_z(q) = \mu_{z,a}(q) + \mu_{z,c}(q)$  を行った(図5)。 $\mu_z$  の  $n$  依存性は原子電荷に基づく双極子モーメントである  $\mu_{z,c}$  に主に由来する。これは、 $n$  の増加に応じて HOMO-LUMO エネルギー差が減少し、核座標変化への応答として電子密度が歪みやすくなること、また炭素原子数の増加に伴い移動可能な電子数の増加を反映した結果と考えられる。

従来、ローカルモード描像は主に XH の倍音伸縮振動に用いられてきたが、以上のように倍音変角振動にも有用な情報を与えることが本研究で分かった。

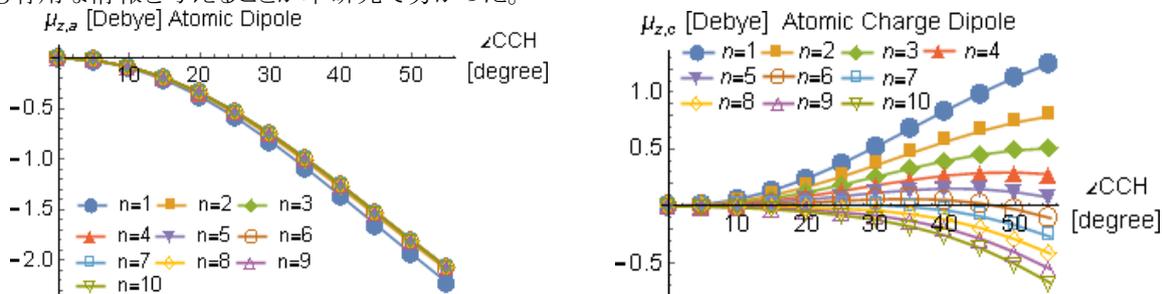


図5 AIMによる双極子モーメント関数の分割 (左図:  $\mu_{z,a}(q)$ , 右図:  $\mu_{z,c}(q)$ )

- 【参考文献】 [1] F. Shindo, et al, *J. Mol. Spectrosc.*, **210**(2001) 191. [2] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **116**(1986) 320.  
 [3] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **116**(1986) 334. [4] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **118**(1986) 530.  
 [5] A. Jolly, et al, *Planet. Space Sci.*, **97**(2014) 60. [6] F. Shindo, et al, *Planet. Space Sci.*, **51**(2003) 9.  
 [7] T. Wakabayashi, et al, *Chem. Phys. Lett.*, **541**(2012) 54. [8] Visser et al, *J. Mol. Spectrosc.*, **112**(1984) 285.  
 [9] AIMAll (Version 15.05.18), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com)  
 [10] "Atoms in Molecules - A Quantum Theory", R.F.W. Bader, Oxford University Press, Oxford, 1990.