

## 非調和振動補正項の計算における分子内大振幅振動の影響

(上智大院・理工) ○久世信彦, 依光杏奈, 石塚卓也

Anharmonicity of the molecular vibration in the large amplitude motion  
for calculating the mean vibrational amplitudes and shrinkage corrections

(Sophia Univ.) ○Nobuhiko Kuze, Anna Yorimitsu, Takuya Ishizuka

【序】分子は、その平衡位置のまわりで運動を行っている。平衡核間距離からの変位の二乗の期待値は平均二乗振幅と呼ばれ、温度  $T$  によってその値は異なる。気体電子回折(GED)では、2つの原子の核間を結ぶ軸( $z$  軸)方向の平均二乗振幅成分  $\langle \Delta z^2 \rangle = r^2$  と、核間軸に直交する平均二乗振幅から求められる短縮補正  $K_{ij}$  を用いることにより、実験データから物理的に意味のある振動平均構造を決定することができる。

通常、振動の平均振幅  $r$  と短縮補正の値は、量子化学計算での調和振動解析によって得られる調和振動ポテンシャルのヘシアン (力の定数行列) から求められる。近年、計算プログラムと計算機の性能向上にともなって、小さなサイズの分子では3次の力の定数の計算も容易となった。これより、非調和性を考慮した振動補正項を取り込んだ GED データ解析の研究例もみられるようになり、実験的に、平衡構造に類似した構造を決定することができる。

我々は最近トリフルオロ酢酸メチル ( $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ ) [1] とトリメチル酢酸メチル ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_3$ ) [2] について、2次と3次の力の定数を用いた非調和性を考慮した振動計算を行い、GED のデータ解析を行った。トリフルオロ酢酸メチルでは、調和振動近似のもとで回転分光法から得られた回転定数と、GED から得られる構造から計算される回転定数をゼロ点平均振動構造での回転定数にそれぞれ変換し、両者を比較したが誤差内で一致を見なかった。このため  $\text{CF}_3$  基の大振幅振動を考慮した解析を行い、最終的には非調和補正を考慮した振動補正項を使用して構造決定を行った。トリメチル酢酸メチルにも同様のアプローチを行ったが、わずかに調和振動補正項を用いた解析結果のほうが実験値との一致を見た。

先に述べたように非調和補正を考慮した振動補正項を使用して GED のデータ解析を行った報告例は近年増えているが、その多くは小振幅振動の仮定が妥当であるような分子に限られている。そこで本研究は大振幅振動を伴うと考えられる分子をいくつか対象として、非調和性を考慮した振動補正項を計算し、従来の調和振動補正項の比較を行うことで、平均振幅  $r$  と短縮補正の計算値に関する系統的な知見を得ることを目的とした。

【計算】対象として1,1-ジクロロプロパノンオキシム(1,1-DCPO,  $\text{Cl}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$ ) と 1,3-ジクロロプロパノンオキシム(1,3-DCPO,  $(\text{CHCl}_2)_2\text{C}=\text{NOH}$ ) を取り上げ、Gaussian09 プログラムを用いて *ab initio* 及び DFT 計算を行った。MP2/6-311++G( $d,p$ ), MP2/cc-PVTZ, B3LYP/6-311++G( $d,p$ ) の計算レベルで構造最適化と振動計算を行った。1,1-ジクロロプロパノンオキシムでは  $\text{CHCl}_2$  基、1,3-ジクロロプロパノンオキシムでは2つの  $\text{CH}_2\text{Cl}$  基の内部回転ポテンシャルエネルギー曲線の計算を行った。また MP2/6-31G ( $d,p$ ) レベルで振動計算を行い、2次と3次の力の定数を求めた。これらの値をもとに Sipachev による SHRINK プログラム[3]を使って、分子内の原

子対に対応する分子振動の平均二乗振幅と短縮補正項を計算した。

【結果と考察】 SHRINK 計算からは 1 次近似(調和振動近似： $r_a$  構造への変換), 2 次近似( $r_{h1}$  構造[4]への変換), 非調和補正( $r_e$  構造への変換)の振動補正項を求めた。

1 次近似では原子  $i$  と  $j$  の間の短縮補正項は

$$K_{ij} = r_a - r_a = -(\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle_T + \langle \Delta y_{ij}^2 \rangle_T) / 2r_{ij} + \langle \Delta z_{ij}^2 \rangle_T / r_{ij},$$

で計算される。ここで  $r_a$  はある温度で熱平衡状態のあるときの原子位置の振動平均から得られる原子間距離であり,  $r_a$  は GED のデータから直接求められる原子間距離である。2 次近似ではデカルト座標と内部座標間の *curvilinear* な距離の変換を施し, 短縮補正項は  $K_{ij,h1} = r_a - r_{h1}$  で求められる。ここで  $r_{h1}$  は *curvilinear* 補正を行った原子間距離である。この近似では遠心力ひずみ補正項も加わっており,  $r_{h1}$  は従来の  $r_g$  構造(原子間距離の振動平均)と近い。非調和補正では  $K_{ij} = r_e - r_a$  が計算され, 遠心力ひずみ補正項も加わっており, GED の実験データから平衡構造に変換することができる。

Fig 1 に MP2/cc-PVTZ レベルで計算した 1,1-DCPO の  $\text{CHCl}_2$  基まわりの内部回転ポテンシャル図を示す。この分子は  $\text{C}=\text{N}$  二重結合に対して (*E*) と (*Z*) 型の異性体が考えられ, それぞれ 2 つのポテンシャル極小を持つ。

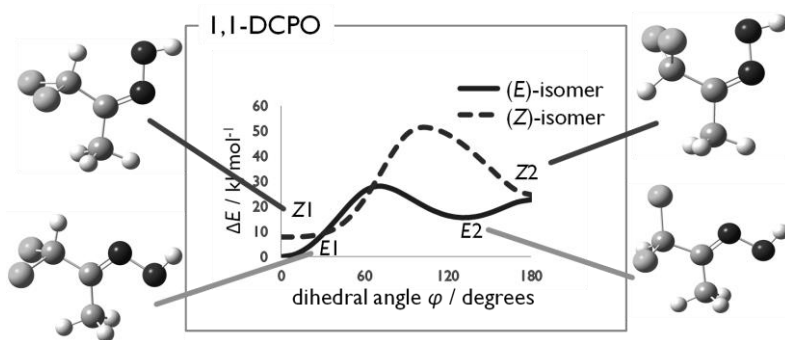


Fig. 1 1,1-DCPO のポテンシャル曲線

Table 2 にはこのうちの Z-1 conformer (Fig. 1 参照) について C1 の原子 (Fig. 2 参照) と他の原子との間における平均振幅と短縮補正值を抜粋して示した。平均振幅はメチル基の水素原子が関与するところの値が大きい。一方短縮補正の値は 1 次近似の値が他の結果と比べて著しく大きかったが, これは遠心力項の有無によると考えられる, また SHRINK プログラム中で特定の振動の寄与をカットできる *ignore* オプションを用いて計算を行ったところ, 短縮補正の値はかなり小さくなった。

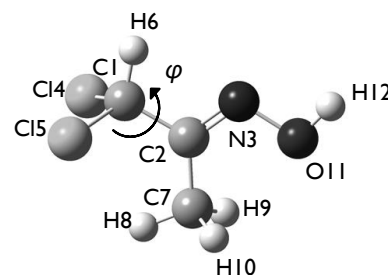


Fig. 2 1,1-DCPO の原子の番号付け

Table Vibrational Mean Amplitudes ( $l$ ), Interatomic Distances ( $r$ ) and Shrinkage Corrections ( $\text{\AA}$ ) for Z-1 conformer of 1,1-DCPO

Atom pair <sup>c</sup>	$r_a$	$l_{\text{calc.}}$						$r_a - r_a$			$r_{h1} - r_a$			$r_e - r_a$		
		first		second		Anh		first	second	Anh	first	second	Anh	first	second	Anh
		scaled	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore	scaled	ignore
C1 - C2	1.502	0.0506	0.0506	0.0506	0.0506	0.0536	0.0526	-0.0030	-0.0010	-0.0005	-0.0006	-0.0035	-0.0081			
C1 - N3	2.455	0.0598	0.0598	0.0598	0.0598	0.0814	0.0622	-0.1753	-0.0013	0.0062	0.0020	0.0899	-0.0121			
C1 - C14	1.780	0.0532	0.0518	0.0703	0.0519	0.0736	0.0547	-0.2191	-0.0013	0.0016	0.0004	0.0008	-0.0078			
C1 - C15	1.780	0.0532	0.0518	0.0704	0.0519	0.0737	0.0547	-0.2197	-0.0014	0.0016	0.0004	0.0013	-0.0077			
C1 - H6	1.082	0.0757	0.0757	0.0757	0.0757	0.0760	0.0759	-0.1251	-0.0084	0.0012	0.0012	-0.0228	-0.0151			
C1 - C7	2.602	0.0677	0.0677	0.0683	0.0683	0.0864	0.0712	-0.0588	-0.0015	0.0082	0.0035	-0.0368	-0.0130			
C1 - H8	2.891	0.3582	0.1786	0.6443	0.1795	0.6579	0.1854	-0.3717	-0.0121	0.1122	0.0083	0.0519	-0.0159			
C1 - H9	2.890	0.3582	0.1785	0.6436	0.1794	0.6572	0.1853	-0.3726	-0.0121	0.1121	0.0083	0.0531	-0.0158			
C1 - H10	3.494	0.1026	0.1026	0.1029	0.1029	0.1089	0.1055	-0.0347	-0.0153	0.1256	0.0263	0.0731	-0.0075			
C1 - O11	2.644	0.0888	0.0888	0.0889	0.0889	0.1943	0.0907	-0.5175	0.0008	0.0098	0.0034	0.3320	-0.0165			
C1 - H12	3.595	0.1071	0.1071	0.1072	0.1072	0.1929	0.1085	-0.6180	-0.0083	0.0416	0.0319	0.3192	-0.0041			

【参考文献】 [1] N. Kuze, et al., *J. Phys. Chem. A*, **119**, 1774-1786 (2015). [2] 石川ら, 第 8 回分子科学討論会(広島), 4P002 (2014 年 9 月 24 日) [3] V. A. Sipachev, *Struct. Chem.*, 2/3 167 (2000).