

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>X (X = Cl, OH, OCH<sub>3</sub>) の伸縮振動領域の非調和振動計算**<sup>1</sup>福岡大理, <sup>2</sup>理研・杉田理論分子科学○山口 修平<sup>1</sup>, 酒井 みきな<sup>1</sup>, 西菌 晃平<sup>1</sup>, 山田 勇治<sup>1</sup>, 仁部 芳則<sup>1</sup>, 八木 清<sup>2</sup>**Anharmonic Vibrational Calculation in the CH Stretching Vibrational Region of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>X (X = Cl, OH, OCH<sub>3</sub>)**○Shuhei Yamaguchi<sup>1</sup>, Mikina Sakai<sup>1</sup>, Kohei Nishizono<sup>1</sup>, Yuji Yamada<sup>1</sup>, Yoshinori Nibu<sup>1</sup>, Kiyoshi Yagi<sup>2</sup><sup>1</sup> Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan<sup>2</sup> Theoretical Molecular Science Laboratory, RIKEN, Japan**【Abstract】**

We have theoretically simulated IR spectra including complicated vibrational structure due to anharmonic interaction by using SINDO program based on quantum chemical calculation. In previous studies, we applied this method to benzyl methyl ether (BME). However, the simulated spectra did not reproduce the experimentally observed ones, and they were not enough to assign the isomer structures of BME completely. Then, we need to confirm the validity of the calculation level using simpler molecules. In this study, we measured IR spectra of benzyl alcohol and benzyl chloride monomer in supersonic jets of He carrier gas and discussed the optimized structure and IR spectra obtained with the quantum chemical calculations at various calculation levels. As a result, comparison between the observed IR spectra and the calculated ones shows very good agreement. Therefore, it is concluded that R of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>R has large influence on the CH stretching vibrations of benzyl group.

**【序】**

IR 測定はそれぞれの分子に特徴的なスペクトルを示し、そのスペクトル形状から分子の構造や結合強度などの様々な情報が得られるため、幅広い分野で利用されてきた。IR スペクトルは量子化学計算によって理論的に求めることができ、さらに、非調和振動まで含めた計算方法として Yagi らによって開発された SINDO プログラムがある [1]。前回の本討論会では、当研究室の西菌がベンジルメチルエーテル(BME)に対して観測されたスペクトルと SINDO プログラムを用いた計算によりスペクトルを比較し異性体の帰属を試みた [2]。しかしながら、CH 伸縮振動領域における非調和振動解析による再現性は悪く、また計算レベルを変えることによりスペクトルがかなり異なった。すなわち、BME のポテンシャルを正確に作成できておらず、スペクトルの正確な再現には至らなかった。今回の研究では、その原因を確かめるため、BME より小さい分子としてベンジルアルコール(BA)および塩化ベンジル(BzCl)を用いて実測スペクトルとの比較とその帰属を行った。

**【方法 (実験・理論)】**

試料の BA および BzCl を背圧約 3 atm の He 気体と共に超音速ジェットとして噴出し、波長可変の紫外光を照射し、電子遷移による蛍光を検出することでレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度を観測しながら、紫外光より前に赤外光を波長掃引することで蛍光検出赤外分光

(FDIR)スペクトルを測定した。BA および BzCl に対して、SINDO プログラムを用いて解析を行った[1]。この手法は量子化学計算により非調和ポテンシャルエネルギー曲面を求め、基準振動座標の4次の項まで考慮したポテンシャル(QFF: Quartic Force Field)を生成する。生成したポテンシャルに対し、状態間の相互作用が弱い場合には摂動的に扱い、強い場合には配置間相互作用で扱う振動擬縮退摂動理論(VQDPT: Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory)を適用し、振動状態を計算した[3]。ポテンシャル生成のための量子化学計算は4つの汎関数(B3LYP,  $\omega$ B97x-D, cam-B3LYP, M06-2X)と基底関数として6-311++G(d,p), cc-pVTZ, 6-311++G(3df,2pd), aug-cc-pVTZを使用した。

### 【結果・考察】

Fig.1 は BME の3つの異性体における FDIR スペクトル及び SINDO プログラムによる赤外スペクトルのシミュレーション結果である。図中の(III), (IV)はそれぞれ3体項, 4体項まで含めた QFF を基に計算した結果を示す。図からわかるように、BME では FDIR スペクトルと SINDO 計算の一致は良くない。一方、Fig. 2 は BzCl の FDIR スペクトル及び SINDO プログラムによるシミュレーション結果であり、図から BzCl の計算結果はスペクトルをよく再現している。このことから、ベンジル基において  $C_6H_5CH_2R$  の R の違いが CH 伸縮振動にかなり影響していると考えられる。より詳しい帰属などについては本討論会で述べる予定である。

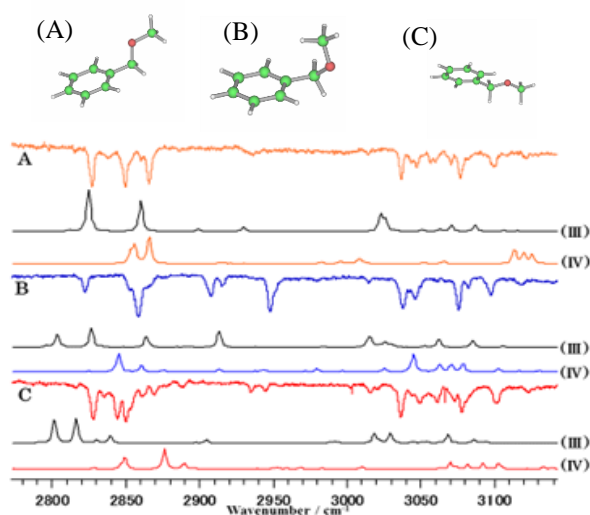


Figure 1. Comparison between FDIR spectra and anharmonic calculation of BME-d<sub>3</sub> in CH stretching vibrational region. (III) and (IV) means 3MR and 4MR, respectively [2].

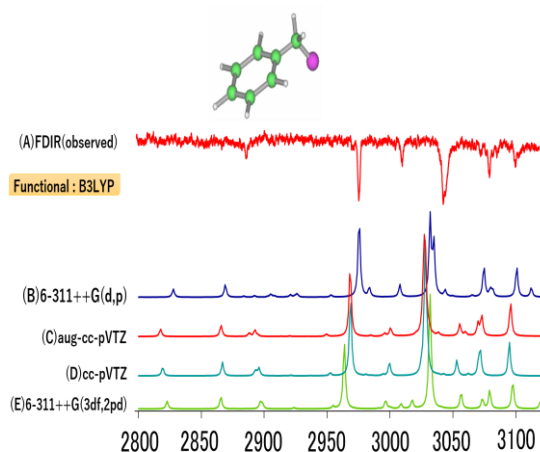


Figure 2. (A) Observed FDIR spectra and (B) - (E) calculated IR spectra of BzCl. The SINDO program using B3LYP functional with several basis sets are applied for the calculations.

### 【参考文献】

- [1] K. Yagi, SINDO is a suit of programs including a PES generator and solver of the vibrational many-body problem developed by K. Yagi (Univ. of Tokyo).
- [2] 西菌晃平, 山田勇治, 仁部芳則 第10回分子科学討論会 2016(神戸) 2P008.
- [3] K. Yagi, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1781 (2008).