

直鎖ポリイン分子の変角振動、特に両端 CCH 電子密度変化にもとづく $\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収強度の理論解析

○露木雅文¹, 金森英人², 藪下聡¹ (慶大院¹, 東工大院²)

Theoretical analysis of bending vibrational modes of linear polyynes: the $\pi_g + \pi_u$ combination band intensity derived from electron density motion caused by the terminal CCH bending.

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

【Abstract】 Based on Matsumura and Tanaka's study^[1,2], we can represent $\pi_g + \pi_u$ combination band of polyyne (H-[C≡C]_n-H) with the first overtone of local CCH bending mode. We have calculated absorption intensity of $\pi_g + \pi_u$ combination band of the polyynes ($n \leq 10$) using local CCH bending mode, and found that the absorption intensity increases as the chain length (n) increases. This feature also appears in the experimental values, however, there are no detailed theoretical explanation. In this study, we investigated dipole moment functions for the local CCH bending mode to explain n dependency of the absorption intensity of $\pi_g + \pi_u$ combination band. As a result, we found that n dependency of the absorption intensity comes from π orbitals on carbon chains of polyyne which is easy to distort.

【序】 松村, 田中^[1,2]による直鎖ポリインの両端 CH 変角振動の解析によると, ポリイン(H-[C≡C]_n-H)の $\pi_g + \pi_u$ 結合音の振動数と強度は, 変角振動座標として一方の CCH 結合角だけを用いたローカルモードの倍音変角振動のものでよく表現できる。この考え方を用いて, 長さの異なるポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音を計算した結果, その吸収強度はほぼ炭素鎖長の1次に比例して増大することが分かった。本研究では, この現象を理解するために, 変角振動によって分子軸方向に誘起される双極子モーメントの由来を, 電子密度解析により議論する。

【理論と計算方法】 直線分子 ($D_{\infty h}$ 点群) ポリインの $\pi_g + \pi_u$ 結合音吸収は, π_g と π_u の変角振動の同時基音励起による。 $\pi_g + \pi_u$ 結合音の波数 (cm^{-1} 単位) を $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$, Debye 単位の遷移モーメントを $\langle \phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} | \mu | \phi_{\pi_g}^{v=0} \phi_{\pi_u}^{v=0} \rangle$ とすると吸収強度は km/mol 単位で $A_{\pi_g + \pi_u} = 2.51 \tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u} \left| \langle \phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} | \mu | \phi_{\pi_g}^{v=0} \phi_{\pi_u}^{v=0} \rangle \right|^2$ である。波動関数の対称性 $\pi_g \otimes \pi_u = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$ より μ_z のみ活性で, 遷移モーメントは $\langle \phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} | \mu_z | \phi_{\pi_g}^{v=0} \phi_{\pi_u}^{v=0} \rangle$ となる。

ここで, 炭素鎖の左端と右端のローカル CCH 変角振動の座標を q_l, q_r とし, 松村と田中^[1,2]に従って基準座標を q_l, q_r ヘユニタリ変換すると, q_l や q_r の偶関数である μ_z は $\mu_z(q_r, q_l) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r^2} q_r^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_l^2} q_l^2 + \dots$ と表せる。

一方, 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。また, 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左端と右端を区別せずに q を振動座標とする1次元振動問題として $\pi_g + \pi_u$ 結合音を扱える。本研究では, Gaussian09 RevD.01 の B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による電子状態の計算結果を使い, q の1次元振動問題を Grid 法で解いた。

【結果と議論】 ローカルモードを用いた計算結果(図1, 図2)は実験値の傾向を再現し, 吸収強度は n に比例して増大する。図1より $n \geq 5$ では $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$ は 1214 cm^{-1} に収束する。また, 振動波動関数は n に依らず一定である。したがって, 吸収強度の n 依存性は図2の双極子モーメント関数 μ_z に由来する。そこで, μ_z を q の6次関数に近似すると, 図3のように2次の係数 M_2 が大きく, $\mu_z(q) = M_2 q^2$ と2次関数で近似できることがわかった。

図3より M_2 は $-\sqrt{n}$ に比例しており, 吸収強度が n に比例することによく対応する。そこで, $M_2 = 0.5 \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q^2}$ の関係を使って M_2 の n 依存性の由来を調べる。まず, CCH 変角によって電子密度は不変のまま, 単に右端 CH 間の結合モーメント μ_{CH} が変角するモデルを考える。左端 CH の寄与も加えて, $\mu_z = -\mu_{\text{CH}} + \mu_{\text{CH}} \cos q \approx -0.5 \mu_{\text{CH}} q^2$ と書ける。図4より, $M_2 = -0.3057 - 2.552 \sqrt{n} = -\mu_{\text{CH}}$ と置くと, このモデルでは

$\mu_{CH} \approx 2.552\sqrt{n}$ [debye/radian²]となってしまう。C原子とH原子の電気陰性度の差によって決まるはずの μ_{CH} が、 \sqrt{n} に比例して増加する描像は化学的に妥当とはいえず、このモデルは不適當である。

そこで、CCH変角による分子全体の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の変化を扱うことにする。原子Aの核電荷を Z_A 、z座標を z_A とすれば、双極子モーメントの定義より $\mu_z = -\int z\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_A Z_A z_A$ である。直線構造における重心を原点とすれば、CH間結合距離 R_{CH} を使って $\mu_z = -\int z\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + R_{CH}(\cos q - 1)$ となる。

ここで n に依存するのは電子の寄与 $-\int z\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ の項である。そこで $q = \pm 5^\circ, 0^\circ$ の3つの構造の $\rho(\mathbf{r})$ を使い、2階の数値微分として計算した $n=4$ と $n=5$ の $\partial^2\rho/\partial q_r^2$ を図5の(1)と(2)に示す。これらの図をみれば、 $n=4$ と $n=5$ で $\partial^2\rho/\partial q_r^2$ の大きさは、ほとんど変化がないことがわかる。そこで $n=4$ と $n=5$ の $\partial^2\rho/\partial q_r^2$ の差分を取った結果を図5の(3)に示す。この図より、 $n=4$ と $n=5$ の $\partial^2\rho/\partial q_r^2$ の違いは、 $n=5$ で新たに増えた図中左端のC原子の寄与によることがわかる。さらに、 $\rho(\mathbf{r})$ をMOごとの電子密度に分解した結果、図5の(3)の差分は π_x 軌道からなるMOによることがわかった。このように、ポリンの共役鎖が長いほど π 電子に由来する電子密度の変化量が大きくなるのが、 $\pi_g+\pi_u$ 結合音の吸収強度に現れていることが本研究によって示された。

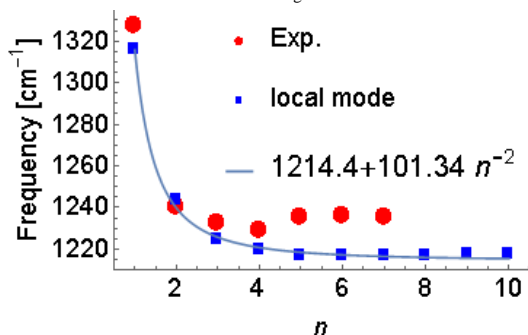


Fig1. Calculated and experimental^[4-8] frequency of $\pi_g+\pi_u$ combination band of H-[C≡C]_n-H

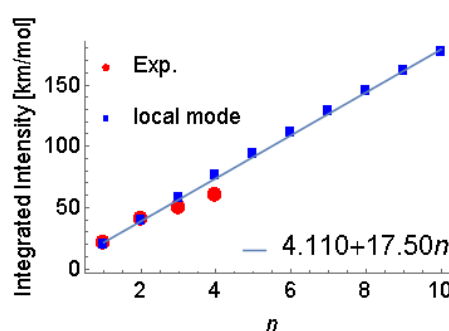


Fig2. Calculated and experimental^[4-8] frequency of $\pi_g+\pi_u$ combination band of H-[C≡C]_n-H

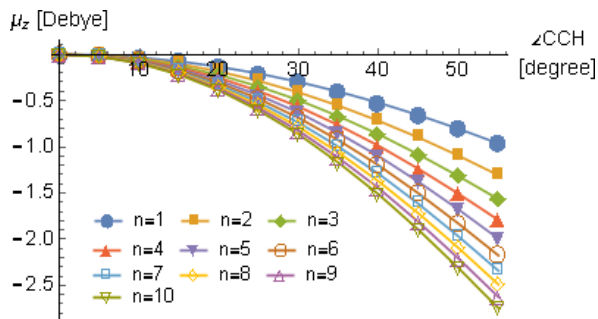


Fig3. n dependency of μ_z

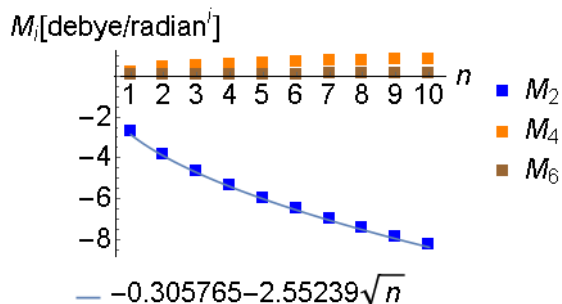


Fig4. n dependency of $\mu_z \approx M_2q^2 + M_4q^4 + M_6q^6$ 【参考文献】

[1] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **116** (1986) 334.
 [3] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **118** (1986) 530.
 [5] A. Jolly, et. al, *Planet. Space Sci.*, **97** (2014) 60.
 [7] T. Wakabayashi, et. al, *Chem. Phys. Lett.*, **541** (2012) 54.

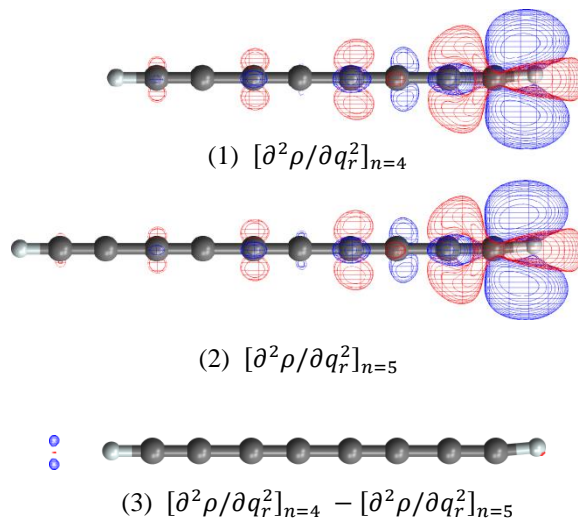


Fig5. Isosurfaces of $\partial^2\rho/\partial q_r^2$
 (Blue: $+1.0 \times 10^{-6}$ [a.u.], Red: -1.0×10^{-6} [a.u.]

[2] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **116** (1986) 320.
 [4] F. Shindo, et. al, *J. Mol. Spectrosc.*, **210** (2001) 191.
 [6] F. Shindo, et. al, *Planet. Space Sci.*, **51** (2003) 9.
 [8] Visser et. al, *J. Mol. Spectrosc.*, **112** (1984) 285.