

1P010

$C_6H_5CH_2X$ ($X = H, Cl$) の非調和振動数計算

¹福岡大院・理, ²理研・杉田理論分子科学
○山口 修平¹, 山田 勇治¹, 仁部 芳則¹, 八木 清²

Anharmonic Vibrational Calculation in the CH Stretching Vibrational Region of $C_6H_5-CH_2X$ ($X = H, Cl$)

○Shuhei Yamaguchi¹, Yuji Yamada¹, Yoshinori Nibu¹, Kiyoshi Yagi²

¹Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan

²Theoretical 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 Alcohol (BA) and Benzyl Chloride (BzCl). The simulated spectra of BA did not reproduce the experimentally observed ones. The simulated spectra of BzCl reproduce accurately the experimentally observed ones regardless of basis sets. In this study, we measured IR spectra of BzCl and Toluene (TLE) 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, the calculated IR spectra of BzCl reproduce the observed one when B3LYP are applied as a functional. Comparison between the observed IR spectra and the calculated ones of TLE gives good agreement for relatively stronger bands. For the weaker bands, some discrepancies are observed. Therefore, it might be concluded that IR spectral simulation has difficulty to reproduce low frequency anharmonic vibrations where the potential surface is shallow and anharmonic.

【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、ベンジルアルコール(BA)および塩化ベンジル(BzCl)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]。BA では 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。しかし BzCl では、計算によるスペクトルは汎関数に依存せず、実測値とよい一致を示した。今回の研究では、BzCl およびトルエン(TLE)の計算によるスペクトルと実測値との比較、また Gaussian および SINDO による非調和振動数計算の結果について比較を行った。

【方法 (実験・理論)】

試料の BzCl および TLE 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、紫外光の約 50ns 前に赤外光を照射し、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。BzCl および TLE に対して、

SINDO プログラムを用いて IR スペクトルを計算した[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, ω B97x-D, cam-B3LYP, M06-2X)を用い、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 BzCl の FDIR スペクトル及び SINDO プログラムによる CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの計算結果である。2970 cm^{-1} の強いピークは CH_2X 部分の対称および反対称伸縮振動を、3030 cm^{-1} 付近ではベンゼン部分の伸縮振動を表している。図からわかるように、B3LYP では実測のスペクトルをよく再現しているが、他の汎関数ではバンド位置のずれや、バンド本数の不一致が見られる。Fig. 2 は、TLE 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る。こちらも同じく 2970 cm^{-1} 付近の強いピークは CH_3 部分の対称および反対称伸縮振動を、3030 cm^{-1} 付近ではベンゼン部分の伸縮振動を表している。図から計算による TLE スペクトルでは、基底関数を変化させてもスペクトルに大きな違いが見られなかった。2970 cm^{-1} 付近および 3030 cm^{-1} 付近などではほぼ類似したピーク構造を示しており、また実測との比較すると、良い対応を示している。しかし、弱いピークに関しては実測のスペクトルも不明瞭なため充分再現できているとは言えない。これまでの結果より、ポテンシャルが浅く複雑な場合は、低振動数のような非調和の大きい振動のポテンシャル曲面を充分再現ができていないことが考えられる。TLE の実測スペクトルおよびその他の詳しい帰属などについては本討論会で述べる。

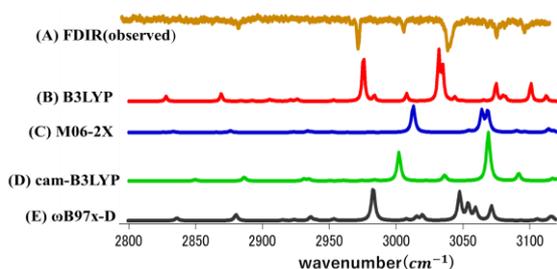


Figure 1. (A) Observed FDIR spectra and (B) - (E) calculated IR spectra of BzCl. The SINDO program using 6-311++G(d,p) basis sets with several functional are applied for the calculations.

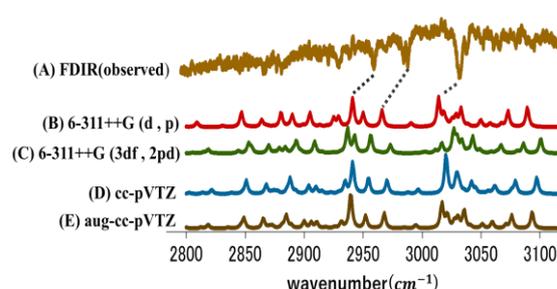


Figure 2. (A) Observed FDIR spectra and (B) - (E) calculated IR spectra of TLE. The SINDO program using B3LYP functional with several basis sets are applied for the calculations.

【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] 山口修平, 酒井 みきな, 西菌 晃平, 山田 勇治, 仁部 芳則, 八木 清 第 11 回分子科学討論会 2017(仙台) 4P003.
- [3] K. Yagi, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1781 (2008) .