

(名大院理) 金丸信明

【序】 昨年の分子構造総合討論会 (2A09) においては、トルエンにおけるメチル基の内部回転 (torsion) が誘起モードである  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移内のバンドを一例に取っての表題の振電相互作用の理論を展開した [1]。今回はそれ以外の振動モードを含めつつ、具体的な分子の具体的なスペクトルのデータを取り上げてそれらの帰属方法について述べる。即ち、昨年発表した morphing technique を GAUSSIAN (program) による計算機実験の出力に当てはめて実験的に観測されたスペクトルの帰属を行う。

【方法】 Born-Oppenheimer-type 近似に依れば、上記分子の波動関数は

$${}_{e,v,t,R}\Psi = {}_e\psi_e(\{q\}; \{Q\}, \rho) {}_v\Phi_v(\{Q\}; \rho) {}_t\Phi_t(\rho) {}_R\Phi_R. \quad (1)$$

で与えられる [1,2]。”” の後ろの変数はパラメーターであり、対応するエネルギー固有値もこれらに依存する。しかし、観測される諸量はこれらの変数には依らない期待値である。帰属は全てこの式に基く：HT 展開の考えを適用すれば、VC・TVC 共にこれに含まれ得るからである。まず GAUSSIAN により両極限構造 (staggered,  $\rho = \pi/2$ ; eclipsed,  $\rho = 0$ ) に於ける  $\psi_e$ ,  $\Phi_v$  を求める。其々について  $2 \times 2 \times 3 = 12$  通りの基底関数を  $1 \pm \cos 6\rho$  で F-S 展開したものが morphing technique に基づく式 (1) と成る。以降の議論は定法通りであり、分子毎に行う他はない。 $\{Q\}$ ,  $\rho$  依存性の複雑さからして MSG についての考察なしの帰属は不可能であることが判る。

【結果】 NMP についてのみ報告する。GAUSSIAN により次のことが分かった：

- (1)  $S_0$  状態の安定構造と鞍点構造はそれぞれ s と e であることが確認できた。
- (2)  $S_1$  状態は  $3s \leftarrow \pi$  とされて来たが  $\sigma^* \leftarrow \pi$  がより適当であることが確認できた：特に  $2s_H$  軌道の寄与が大きい事が注目される。メチル基 (top) の振動の活性が芳香環 (frame) のそれより大きいことを示唆しているからである。
- (3)  $S_0$  状態での基準振動の  $\rho$  依存性については次の点が注目される (TABLE 1)：
  - (i) top の振動の寄与が 50% 近辺の時  $\rho$  依存性が大きい。
  - (ii) 対する振動エネルギーの  $\rho$  依存性は余り大きくない。これは top-frame coupling (TVC) の“全体としての”  $\rho$  依存性は小さいことを意味している (TABLE 1)。
  - (iii) 縮退 ( $e$ ) した対称座標の寄与の程度を TABLE 1 中に #/n で示す。これは  $e' \times e'' = a_1'' + a_2'' + e''$  [2] を支持するものである。特に  $CH_3$  rock (bend) の frame との相互作用 (mixing) が大きいことが分かる。一方  $CH_3$  str の方は殆ど  $e'$  に見える。

#### References

- [1] N. Kanamaru, Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 435.
- [2] N. Kanamaru, submitted.
- [3] N. Biswas, S. Wategaonker, and J.G. Philis, Chem. Phys., in press.

Acknowledgements are to be announced at the site.

TABLE 1. Normal Coordinates of NMP (Staggered/left and Eclipsed/right)

	description	$C_{12}C_{2v}C_s(b)$	cal	obs*	cal	$C_s(c)C_{2v}C_{12}$	description	
F	CH str (ring)	$a_1' a_1 a_1'$	3348	3126	3348	$a' a_1 a_1'$	CH str (ring)	F
F	CH str (ring)		3327	3101	3327		CH str (ring)	F
T	CH str (Me)		3130	2812	3132	(in plane)	CH str (Me)	T
Ft	(ring deform)		1587	1509	1590		(ring deform)	FT
Tf	umbrella		1496	1447	1497		umbrella	Tf
Ft	(CH bend)		1479	1398 <sup>3</sup>	1484		(CH bend)	Ft
Ft	(CH bend)		1351	1288	1352		(CH bend)	Ft
Ft	CH bend		1137	1083 <sup>3</sup>	1140		CH bend	Ft
F	CH bend		1119	1058 <sup>3</sup>	1119		CH bend	F
F	(CH bend)		1001	925 <sup>3</sup>	1001		(CH bend)	F
Tf	N-CH <sub>3</sub> str		682	669 <sup>3</sup>	681		N-CH <sub>3</sub> str	Tf
F	CH str (ring)	$a_1'' b_2 a_1''$	3338	3130	3339	$a' b_2 a_1''$	CH str (ring)	F
F	CH str (ring)		3319	3103	3319		CH str (ring)	F
T	CH str (Me)	(in plane)	3249 <sup>#</sup>	2943	3252 <sup>#</sup>	(in plane)	CH str (Me)	T
Ft	ring deform		1586	1544	1586		ring deform	Ft
T	CH <sub>2</sub> bend		1574 <sup>#</sup>		1577 <sup>#</sup>		CH <sub>2</sub> bend	T
Tf	(CH <sub>3</sub> bend)		1477	1388 <sup>3</sup>	1472		(CH <sub>3</sub> bend)	TF
Ft	CH bend		1323	1232	1323		CH bend	Ft
FT	CH bend		1136 <sup>#/2</sup>	(1100 <sup>3</sup> )	1134 <sup>#/2</sup>		CH bend	Ft
FT	CH bend		1091 <sup>#/2</sup>	1043	1091 <sup>#/2</sup>		CH bend	FT
F	ring deform		888	877 <sup>3</sup>	888		ring deform	F
Tf	N-CH <sub>3</sub> bend		359	354 <sup>3</sup>	362		N-CH <sub>3</sub> bend	Tf
F	CH bend	$a_2' a_2 a_2''$	798	858	796	$a'' a_2 a_2'$	CH bend	F
F	CH bend		633	688	630		CH bend	F
F	ring deform	(o o plane)	579		576	(o o plane)	ring deform	F
T	CH str (Me)	$a_2'' b_1 a_1'$	3223 <sup>#</sup>	2907	3221 <sup>#</sup>	$a'' b_1 a_2''$	CH str (Me)	T
T	CH <sub>2</sub> bend		1546 <sup>#</sup>		1540 <sup>#</sup>		CH <sub>2</sub> bend	Tf
T	CH <sub>3</sub> rock	(o o plane)	1174 <sup>#</sup>	1100 <sup>3</sup>	1172 <sup>#</sup>	(o o plane)	CH <sub>3</sub> rock	T
F	CH bend		763	820 <sup>3</sup>	760		CH bend	F
F	CH bend		714	718 <sup>3</sup>	712		CH bend	F
Ft	N inversion		604	607 <sup>3</sup>	603		N inversion	Ft
Tf	N-CH <sub>3</sub> bend		188	190 <sup>3</sup>	201		N-CH <sub>3</sub> bend	Tf
T	torsion	–	104		–98	–	torsion	T

例えば TF, Tf, T $\bar{f}$ , T は t への f の寄与が順次減って行くことを示している。

\*は Biswas 等の結果(disp. fluor.) [3] 及び IR & Raman。