1Pp063

五員環を含む多環芳香族炭化水素の分子振動予測計算法の開発

(東北大院理)〇山田恵美、大野公一

[序]多環芳香族炭化水素(PAH)は、宇宙からの未確認赤外線の起源物質として、またグラファイト・ ナノチューブ等のカーボンネットワークのモデル化合物として近年興味を持たれている。PAHの実測 振動スペクトルの帰属は、基準振動計算の助けなしにはほとんど進められない場合が多く、予測計算 の重要性は高まっている。我々はこれまで六員環のみで構成された PAH について、短時間で簡便に基 準振動計算を行うことが出来る力場モデル(MO/8 モデル¹⁾)を開発してきた。しかし PAH には五員環

を含む構造のものも存在し、六員環のみのものとは異なる 性質を示す。そこで本研究では、これまで用いてきた基準 振動計算プログラムの簡便さを損なわずに、五員環を含む PAH 分子の分子振動状態の予測計算が可能なモデルを開発 し、六員環からなる複数の炭素ネットワークが五員環で結 ばれた構造を持つ PAH について計算を行い、その結果を検 討した。

【計算方法】これまで用いてきた半経験的な振動力場による基準振動プログラムは、入力方法が簡便であることが大きな特徴としてあげられる。具体的には、図1に示した六員環のマップを用い、PAH分子の形状を該当するリング番号(ナフタレンでは1と2)を入力することで指定する。ここで入力した番号によって原子や結合の番号付けを自動的に行い、さらに座標定義・G行列・F行列をプログラム内で構築させ、基準振動計算を容易に行うことができる。 今回は入力方法の簡便さを損なわずに、五員環を含む分子についても同様に座標定義等を自動発生させて基準振動計算が可能になるプログラムを開発した。

我々の開発した振動力場モデル(MO/8 モデル)では、 種々の PAH について同一のパラメータセットを用いてい るが、結合次数、結合間分極率を用いることによって炭素 原子間の結合の強さを振動力場に取り込んでいるため、CC 結合長をすべて一定(benzene 分子の CC 結合長 1.397Å) と仮定して計算を行っても、20 cm⁻¹程度の誤差で実測振動 数と一致する。六員環のみの PAH でも、CC 結合長は分子 によってある程度の分布を示すが、五員環を含むものの結 合長も同程度の分布を示すことから、五員環を含むものの結 構造についても同様に CC 結合長(1.397Å)を固定して計算 を行った。結合角については六員環部分については全て 120°とし、五員環部分については図3に示す値を用いた。



図1.入力データ用六員環マップ



図 2. 五員環を含む PAH 分子の例



図 3. acenaphthylene 分子の構造

[結果・考察] 図 2 に示した PAH 分子のうち acenaphtylene 分子(a)と fluoranthene 分子(b)についての計 算結果を表 1 および表 2 に示す。比較のために実測値とともに DFT 計算(B3LYP/6-31G*)による振動数 も示した。実測との平均二乗誤差(RMS Error)は DFT 計算のほうが小さいが、今回開発した基準振 動計算プログラムでは、計算時間は DFT 法と比べて数万分の一程度の短い時間であり、非常に軽い計 算負荷で済むことが特徴である。この計算で用いた力場パラメータは、五員環部分の CCC 変角のも のを除いてすべて六員環の場合と同じ値を用いている。ここに示した結果ではまだ誤差が大きい。実 測値の帰属の見直しも重要であるが、特に CCC 変角、CCH 変角モードにおいて振動数が高めに出る 傾向が見られるので、変角部分のパラメータについて最適化を進めればかなり改善されると考えられ る。図2に示した(c)~(f)の分子は、(a)および(b)と類似した骨格構造を持っているので、これら(a)~(f) の分子を、力場を変えることなく統一的に計算できると予想される。本研究により、既知の分子のみ でなく未知の分子についても予測計算を行うことで、種々の構造を持つ PAH 分子の性質を系統的に調 べることが可能となり、これは新たな材料物質の開発において有用となると考えられる。

表 1. acenaphthylene 分子の振動モード (cm ⁻¹)								表 2. fluoranthene 分子の振動モード (cm ⁻¹						
		This			This					This			This	
	Obs. ²⁾	calc.	DFT ²⁾	Obs.	²⁾ calc.	DFT ²⁾	_		Obs. ³⁾	calc.		Obs. ³⁾	calc.	
a_1	3100	3062	3147	b ₂ 311	4 3057	3128		a ₁	3055	3057	b ₂	3050	3056	
	3086	3057	3108	304	1 3056	3107			3038	3057		3038	3056	
	3076	3056	3093	302	2 3055	3092				3057			3056	
	3062	3055	3084	301	2 3054	3084				3055			3055	
	1605	1614	1617	162	2 1625	1626				3054			3054	
	1584	1569	1601	147	6 1515	1486			1611	1603		1644	1658	
	1491	1512	1513	145	1 1471	1461			1590	1594		1620	1608	
	1425	1420	1429	138	6 1429	1395			1573	1556		1568	1516	
	1406	1382	1420	130	4 1322	1308			1529	1494		1486	1475	
	1356	1346	1357	122	3 1244	1217			1459	1414		1474	1443	
	1248	1294	1244	120	2 1210	1199			1454	1403		1439	1373	
	1176	1182	1177	114	9 1165	1153			1422	1360		1368	1310	
	1080	1161	1083	109	1 1117	1084			1410	1321		1184	1238	
	1031	1070	1034	100	5 1048	1012			1271	1304		1159	1199	
	1010	990	1000	86	4 850	853			1136	1188		1089	1166	
	804	781	794	68	2 664	674			1103	1176		1038	1128	
	659	664	652	51	0 560	503			1020	1107		1017	1084	
	551	490	543	46	2 492	458			970	1033		1007	1059	
	415	444	411				_		906	1025		890	969	
				RMS erro	or 31.8	23.4	_		804	885		746	761	
- 2 + + 2 +	2 、 1、 古 上								780	790		616	659	
※ 与 × 雨 (1) K. Ohno. J. Chem. Phys., 95 , 5524 (1991)									672	677		581	596	
K. Ohno, R. Takahashi, M. Yamada, Y. Isogai, Int. Elec. J. Mol.									475	538		407	444	
D	Design, 1, 636(2002).								429	473		203	209	

305

352

RMS error

48.6

- http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/koukai/WMO8/WebMO8.HTM
- 2) J. G. Radziszewski, J. Abildgaad, E. W. Thulstrup, Spectrochim. Acta A, 53, 2095(1997).
- 3) P. Klaeboe, S. J. Cyvin, A. P. Asbjornsen , B. N. Cyvin, Spectrochim. Acta, 37A(8), 655(1981).