

## 1P077 ダイマー計算による固体TCNQの赤外吸収スペクトルの再現

(和歌山大院システム工<sup>1</sup>・和歌山大システム工<sup>2</sup>) 光山 佳成<sup>1</sup>, 山門 英雄<sup>2</sup>

【序】TCNQ (tetracyanoquinodimethane,  $C_{12}H_4N_4$ ) は多種の電子供与体(ドナー)と電荷移動錯体を形成する電子受容体(アクセプター)として知られている。本研究では分子軌道計算を用いてTCNQの赤外吸収スペクトルの計算予測を行い、固体の実測スペクトルとの比較検討することを目的とした。

TCNQを1分子単独で分子軌道計算(密度汎関数法 B3LYP を使用し基底関数は 6-31G、もしくは 6-31+G(d,p) を使用)を行うと<sup>1)</sup>、その計算から得られる赤外吸収(以下IR)スペクトルの予測結果と、固体の実測スペクトルとの間では  $3000\text{cm}^{-1}$  近傍の C-H伸縮モードに大きな違いが見られる。本来、対称心を持つTCNQ分子のC-H対称伸縮モードは赤外不活性であり、このことは予測計算の結果にも現れており、ピークは出ない。しかしながら、実測のTCNQ結晶のIRスペクトルには  $3000\text{cm}^{-1}$  近傍に強いピークが現れている。これは対称性の破れに由来するものと考えられるが、具体的にどの部分の相互作用が本質的に重要なのかを検討するために、固体結晶中の状態により近いダイマー計算をし、比較を行った。

【方法】分子軌道計算には Gaussian98 を用いた。実際の結晶中に近い状態を再現するために、X線結晶構造解析により得られている構造<sup>2)</sup>(図1)から同一平面内で隣接しているTCNQ 2分子の座標を切り出し、初期座標とした。密度汎関数法として B3LYP、基底関数は 6-31G を使用し、構造最適化及び、赤外吸収スペクトルの予測計算を行った。

【結果と考察】図2にTCNQのIRの実測スペクトル(KBr法)、ダイマー計算(基底関数 6-31G)、1分子計算(6-31G)、1分子計算(6-31+G(d,p))の結果を示す。TCNQ1分子での計算では現れていない  $3000\text{cm}^{-1}$  付近のピークの存在をダイマー計算では再現できている。なお、基底関数の大きさの影響を考慮するため、基底関数を 6-31+G(d,p)にしてのTCNQ1分子の計算も行っているが、大きな違いは見られなかった。構造最適化の結果及び  $3221\text{cm}^{-1}$  の強い C-H伸縮モードの模式図を図3に示す。2分子の N-H間隔は  $2.312 \text{ \AA}$  で水素結合が存在するといえる。このことが分子の対称性の破れの原因となっており、またピーク強度を増大させる主な原因であると計算から示すことができた。

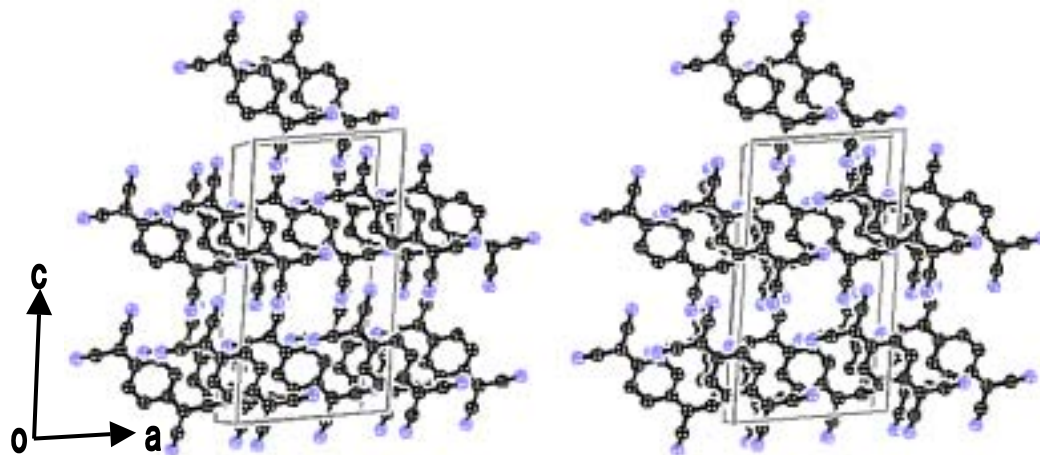


図1 TCNQの結晶構造<sup>2)</sup> (ステレオ対図)

a	8.910	$\alpha$	90.000
b	7.068	$\beta$	98.510
c	16.403	$\gamma$	90.000

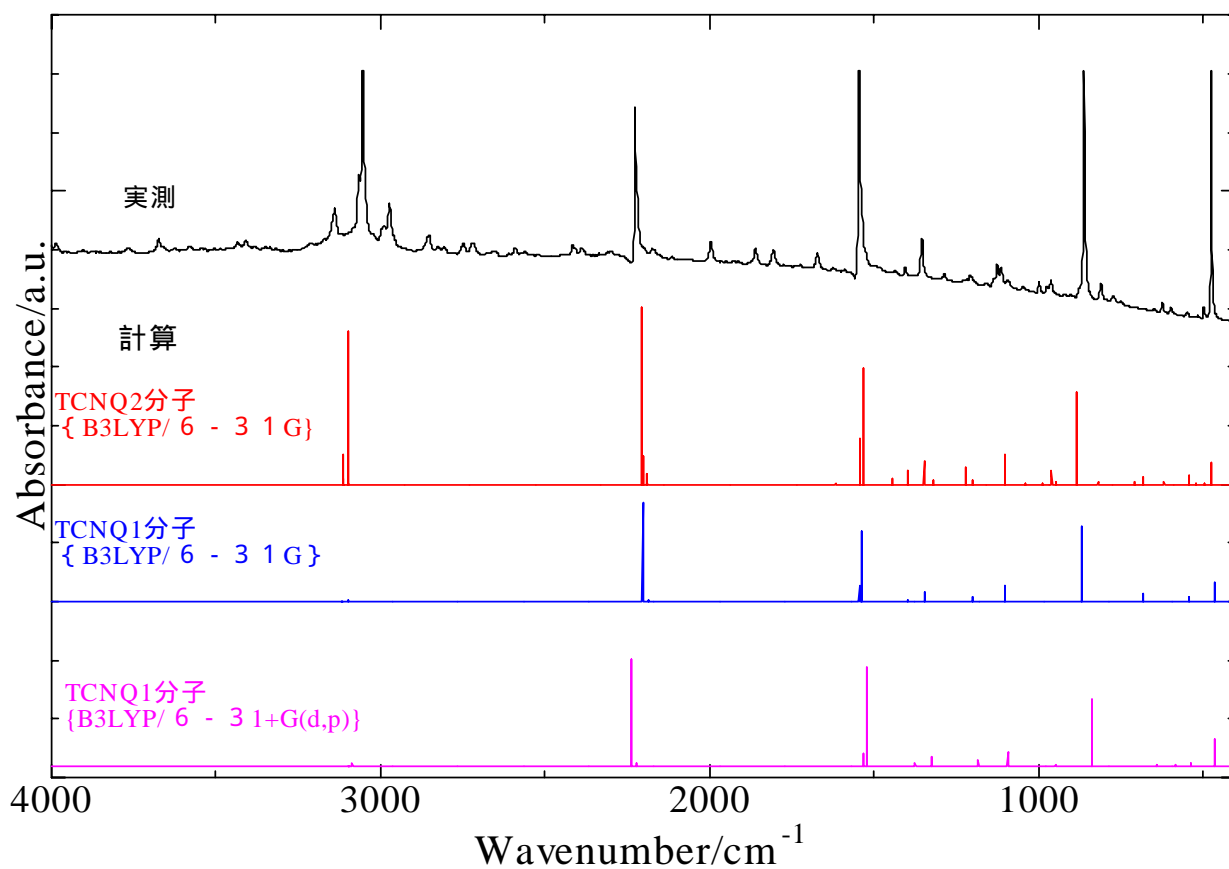


図2 赤外吸収スペクトルの予測計算結果と実測

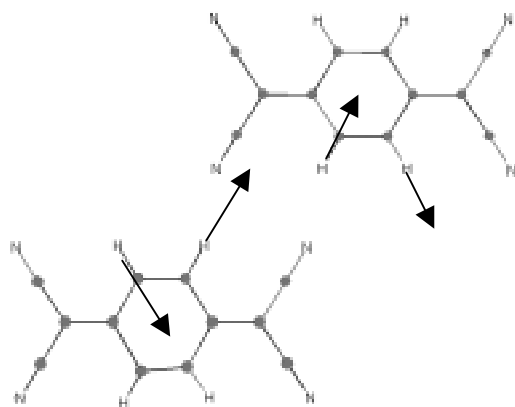


図3 ダイマーの構造及びC-H伸縮モードの模式図

参考文献

- 1)A.PawluKojc' et al., Chem.Phys.Lett., 378, 665-672, 2003
- 2)Ma Yingde et al., Jilin Daxue Ziran Kex.Xue.(Chin.)(Acta Sci.Nat.Univ.Jil.) 99-4, 1988