

ベンゼン分子の回転定数と平均結合長に関する ab initio 理論計算 (京都大院理^a, 計算科学振興財団^b, お茶大理^c) ○馬場正昭^a・長嶋 雲兵^b・平野 恒夫^c

Ab Initio Theoretical Calculation on Rotational Constants and Averaged Bond Length of Benzene

(Kyoto Univ.^a, FOCUS^b, Ochanomizu Univ.^c) Masaaki Baba^a, Umpei Nagashima^b, Tsuneo Hirano^c

It was experimentally shown that C-H and C-D bond lengths are almost identical in benzene. We have explained this fact by ab initio calculations in which the C-H bonds are observed as being bent in-plane and out-of-plane. The averaged bond length is given by the projection onto the inertial principal axis. The effect of bending vibrations reduces the averaged bond length and cancels the lengthening due to anharmonicity in the C-H stretching vibration.

【序】多くの有機分子では、C-H 結合長は C-D 結合長よりも 3–5 mÅ 長いことが知られている。それは、C-H 伸縮振動における非調和性によって、ゼロ振動準位での平均結合長 r_0 は、ポテンシャルエネルギーが最小値となる平衡結合長 r_e よりも長くなるのだが、零点エネルギーが小さい C-D 結合ではその度合いも小さく、結果的に C-H 平均結合長のほうが長くなるためである(図 1)。しかしながら、我々が観測したベンゼン分子の高分解能スペクトルは、C-H 結合長と C-D 結合長がほぼ同じであることを示していた[1]。

最近、我々は直線三原子分子が「曲がって見える」ことを提唱し、回転定数から求められる結合長が慣性主軸への投影長であると考え、質量同位体の実験結果が正確に再現されることを実証した[2]。この理論を平面正六角形分子であるベンゼンに適用し、正確な ab initio 計算を行って平均結合長を求め、 $r_0(\text{C-H}) \doteq r_0(\text{C-D})$ を検証した。

【結果と考察】高分解能スペクトルの解析から求められた平衡結合長および平均結合長は、それぞれ $r_e(\text{C-H}) \doteq r_e(\text{C-D}) = 1.0864 \text{ \AA}$ 、 $r_0(\text{C-H}) \doteq r_0(\text{C-D}) = 1.0805 \text{ \AA}$ であった。ただ、実験から求められる平衡結合長は信頼性に乏しいので、まずは CCSD(T) / [aug-cc-pVQZ]で構造最適化の計算を行った。その結果は、 $r_e(\text{C-H}) = r_e(\text{C-D}) = 1.0830 \text{ \AA}$ であったが、注目すべきは伸縮振動の非調和性から予想される $r_0(\text{C-H}) > r_e(\text{C-H})$ が成り立っていないことである。そこで、ポテンシャルエネルギー曲面を計算したいのだが、ベンゼン分子の基準振動の 30 次元の正確な計算は事実上不可能なので、ベンゼン分子を $[\text{C}_5\text{H}_5]-[\text{C}_\alpha]-[\text{H}_\alpha]$ の 3 つのグループに分けて考える。そうすると、直線構造にポテンシャルエネルギーの極小値をもつ三原子分子とみなすことができ、「曲がって見える」と考えて回転定数を吟味することができる。さらに、 $[\text{C}_5\text{H}_5]-[\text{C}_\alpha]$ 部分は $[\text{H}_\alpha]$ に比べるとかなり重いので、これをまとめて仮想的な二原子分子 $[\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{C}_\alpha]-[\text{H}_\alpha]$ として取り扱えば、 $\text{C}_\alpha-\text{H}_\alpha$ (D_α)、結合の伸縮振動、面外変角振動、面内変

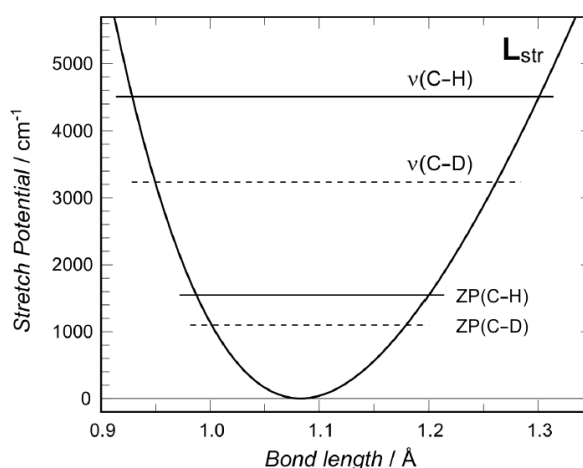


図 1. C-H 伸縮振動のポテンシャル曲線

角振動は、それぞれ図2に示す3つのローカルモード、 L_{str} , L_{\perp} , L_{\parallel} で表すことができる。図1に示した L_{str} について計算されたポテンシャルエネルギー曲線では非調和性が比較的大きく、 $r_e(C-H) \doteq r_e(C-D) = 1.0911 \text{ \AA}$ 、 $r_0(C-H) \doteq r_0(C-D) = 1.0888 \text{ \AA}$ であった。これから、伸縮振動による平均長の伸びはC-DよりもC-Hのほうが、 2.4 m\AA だけ長くなることが示された。これは、一般的に理解されている結果である。これに対して、C-Hの面外変角 (L_{\perp}) および面内変角 (L_{\parallel}) 振動では、ポテンシャルエネルギーは調和振動として良く近似でき、 r_0 は振動平均を取っても変化しない。しかし、振れの平均角度は、軽いHの方が、重いDより大きくなるので、z軸への投影長は、 $C\alpha-H\alpha$ の方が $C\alpha-D\alpha$ よりも短くなる。正確な計算によって、投影長の差は、 L_{\perp} では 1.7 m\AA 、 L_{\parallel} では 1.1 m\AA と求められ、これらが伸縮振動での結合長の伸びの差 2.4 m\AA を相殺して、結局 $r_0(C-H)$ と $r_0(C-D)$ の差は 0.1 m\AA と、非常に小さいことが検証された。

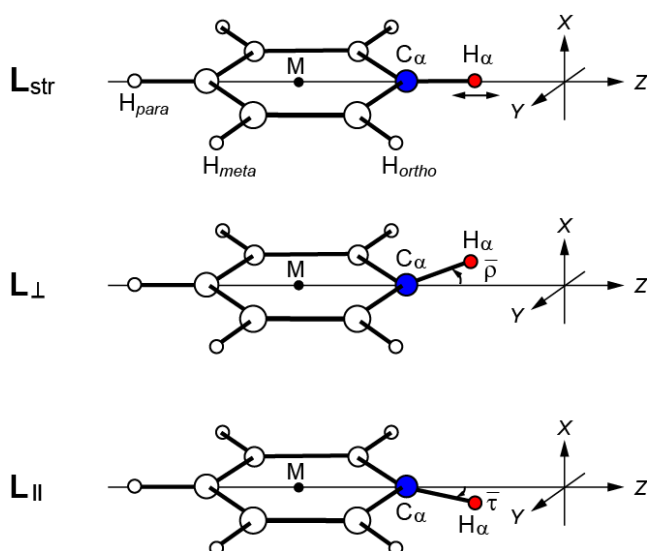


図2. ローカルモード L_{str} , L_{\perp} , L_{\parallel}

【結論】高分解能分光の実験結果は、ベンゼンのC-H結合が面外、面内に曲がって見ると考えると、見事に説明される。C-Hの平均結合長は、平衡結合長とほとんど変わらないし、結果的にC-HとC-Dの平均結合長もほとんど同じになる。この考え方は、すでに多くの三原子分子で検証されていて、ベンゼンにも適用できることが示された。多環芳香族炭化水素であるナフタレン[3]やアントラセン[4]でも同じことが考えられ、C-H結合が面外に曲がっていると考えると、実験で観測された負の慣性欠損[5]も容易に説明することができる。ベンゼンの重水素置換体で得られた慣性欠損の値は正であるが、これはコリオリ相互作用の効果が大きいことによると考えられる。

[1] S. Kunishige, T. Katori, M. Baba, M. Nakajima, and Y. Endo, J. Chem. Phys.,143, 244302 (2015).

[2] T. Hirano, U. Nagashima, and M. Baba, J. Mol. Spectrosc, in press.

[3] M. Baba, et al., J. Chem. Phys.,135, 054305 (2011).

[4] M. Baba, et al., J. Chem. Phys.,130, 134315 (2009).

[5] T. Oka, J. Mol. Struc.,352/353, 225 (1995).