

カルコゲノアニソールの立体配座に依存した低振動数モードのラマン強度：特異値分解による解析

(電通大情報理工¹・電通大院情報理工²) ○水品 明¹、山口 慶吾²、山北 佳宏²

Raman intensities of conformation-dependent low-frequency modes of chalcogenoanisole: analysis by singular value decomposition (¹*School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications*, ²*Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communication*) ○Akira Mizushina,¹ Keigo Yamaguchi,² Yoshihiro Yamakita²

We studied the intramolecular rotation-dependent low-frequency Raman intensities of chalcogenoanisole $C_6H_5XCH_3$ ($X = O, S, Se$), focusing on the interaction between the benzene ring and the substituent XCH_3 . Polarizabilities were obtained from dipoles induced by electric fields, and the characters of excitation from occupied to virtual orbitals were represented as natural perturbation orbitals (NPO) using the singular value decomposition (SVD). In the vertical conformation, the values of the off-diagonal terms of the polarizability derivatives for Q_B and Q_T were found to be large and contribute to the enhancement of the Raman intensities, and the σ - π interactions between the benzene ring and the substituent were visualized using the NPOs that contributed the most to $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$ and $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$. The $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$ and $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$ for the planar conformation were small, resulting in an NPO with a distribution of σ orbitals for anisole and π orbitals for thioanisole and selenoanisole. In summary, the MOs contributing to the polarizability derivative were visualized as NPOs, elucidating the enhancement of Raman intensity as an electronic interaction between the benzene ring and the substituent.

Keywords : Chalcogenoanisole, Raman scattering, Singular value decomposition, Polarizability

カルコゲノアニソール $C_6H_5XCH_3$ ($X = O, S, Se$)では、ベンゼン環に対して置換基 XCH_3 が垂直な場合、面外変角振動 Q_B とねじれ振動 Q_T との低振動数ラマン強度が増大することが観測・計算されており、 σ - π 共役による分極率の増大が提案されている¹。本研究では、分子内回転による垂直構造および平面構造に依存したラマン強度におけるベンゼン環と置換基の間の相互作用の寄与を研究した。分極率は電場で誘起される双極子から算出し、その際の電子分布の変化は、占有 MO から仮想 MO への励起対の重ね合わせとして表すことができる。それらの MO を特異値分解 (SVD) を用いて自然摂動軌道 (NPO) に変換すると、電子分布の変化を表現できる²。その結果、垂直構造では、 Q_B , Q_T についての分極率微分の非対角項 $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$, $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$ がそれぞれラマン強度に大きく寄与することが分かった。Fig. 1(a)は、垂直構造のチオアニソールの Q_B による振動変位と 6 つの占有・仮想 NPO

$(\hat{\psi}_i, \hat{\psi}_i')$ の組による α_{zx} の変化を示したものであり、1 組目が最大の寄与を示した。Fig. 1(b) には 1 組目の NPO $(\hat{\psi}_1, \hat{\psi}_1')$ の振動変位前後 (Q^0, Q_B) についてそれぞれ示した。この軌道対では、ベンゼン環の π 軌道と置換基の σ 軌道の間に σ - π 相互作用が表れている。一方、平面構造では Q_B , Q_T による $\partial\alpha_{zx}/\partial Q_B$, $\partial\alpha_{yx}/\partial Q_T$ の値は小さい。平面構造の Q_B については、アニソールでは π 軌道が分子全体に広がった NPO が、チオアニソールとセレノアニソールでは σ 軌道が分子全体に分布した NPO が得られたが、これらは小さな分極率微分しか与えないことが分かった。さらに平面構造の Q_T では、チオアニソールとセレノアニソールの σ 軌道は置換基に局在した NPO が寄与することが分かった。

1) Y. Yamakita, Y. Isogai, K. Ohno, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 104301.

2) M. Miyamoto, M. Hada, *J. Comput. Chem.*, **2020**, 41, 1628.

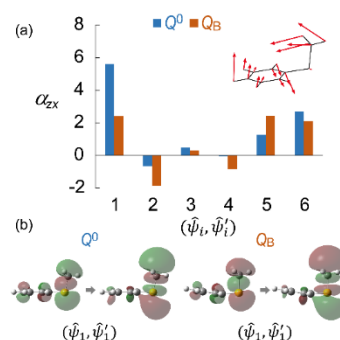


Fig. 1. (a) A comparison of polarizability α_{zx} with respect to out-of-plane bending mode Q_B and (b) NPOs with the largest change in polarizability.