

1P087

赤外スペクトルに対するマトリックス効果の計算化学的検討 (3)

(産総研)○伊藤文之

A computational study of matrix effect on infrared spectra of embedded molecules (3)
(AIST) ○Fumiyuki Ito

【序】マトリックス単離された分子は気相と同様なスペクトルを示す事が知られているが、ホスト-ゲスト相互作用により振動構造が変化する系がいくつか知られており、蟻酸二量体 (FAD) もそのひとつである。我々は FAD の希ガスマトリックスにおける振動スペクトルの変化について、密度汎関数法を用いた計算を行ってきた¹⁻³⁾。本研究では、第一溶媒和圏に限られていた計算を ONIOM 法を用いより大きな系まで拡張して行ったので、その結果について報告する。

【モデルと計算手法】

全ての計算は Gaussian09(Rev. A2)を用いて行った。今までの研究結果を踏まえ、FAD は Ar fcc 格子(111)面の 4 置換サイトに存在すると仮定した。最近接の Ar のみ考慮した FAD-Ar₂₆ クラスタを DFT 計算、第二溶媒和圏の Ar₆₈ 個の相互作用を MM で扱う ONIOM 法(B971/6-31+G(2d,p):UFF)により、FAD の振動スペクトルに対するホスト-ゲスト効果を算出した。第二溶媒和圏の Ar の座標は固定し、最近接の Ar については拘束条件を解き FAD とともに構造最適化・振動計算を行った。

【結果と考察】

第二溶媒和圏まで考慮した FAD-Ar₉₄ クラスタに対し行った ONIOM 計算の結果から、以下の事が明らかになった。

(1) ホスト-ゲスト効果による振動数シフト (マトリックスシフト) は、ほぼ最近接 Ar の効果のみで、第二溶媒和圏の寄与は無視できる。

(2) 第一溶媒和圏の Ar の座標を最適化すると、Ar 原子は再配列し (図 1) マトリックスシフトは減少して実測値に近づく (図 2)。この傾向は FAD の面外振動 (out-of-plane bending) に対し特に顕著だった。また、Ar の再配列により FAD の重心からの Ar の動径分布は狭くなることがわかった。

第 2 溶媒和圏以遠の Ar の効果を検討するため、FAD のみ DFT・全ての Ar 原子を MM で扱う ONIOM 計算を、Ar fcc の単位格子の 6×6×6 構造まで行った (図 3)。それによると、第二溶媒和圏以遠の Ar の座標を最適化しても振動スペクトルに影響は無いことがわかる。比較のため、Ar を連続誘電体として扱った PCM 計算の結果も示してあるが、Ar の溶媒和の効果はどの振動モードに対しても小さい低波数シフトを示し、傾向が全く異なる事がわかった。詳細は当日発表する。

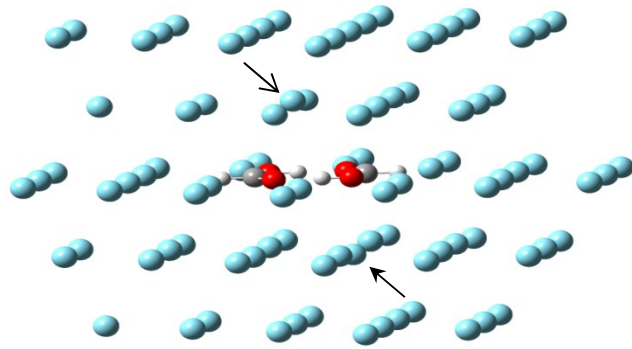


図 1

FAD-Ar₉₄ において、第一溶媒和圏の Ar を ONIOM 法で構造最適化したもの。面外の Ar の乱れ (↓) がわかる。

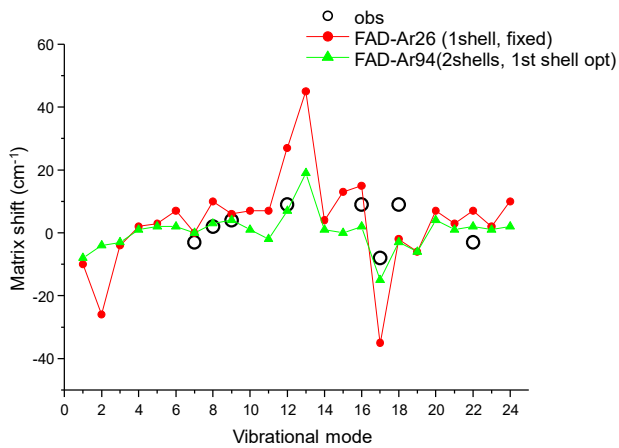


図 2

ONIOM 法によるマトリックスシフトの計算値と実測の比較

ONIOM(B971/6-31+G(2d,p):UFF)

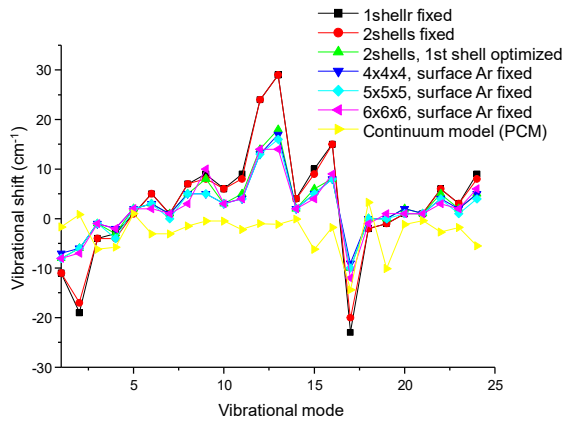


図 3

マトリックスシフトの溶媒和圏の大きさに対する依存性。

【参考】 1) 伊藤文之、第一回分子科学討論会、2P118(2007). 2) 伊藤文之、日本化学会第 92 春季年会、2A1-46(2012). 3) F. Ito, J. Chem. Phys. 133, 214502(2010).