

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

(産総研) 伊藤文之

【序】

マトリックス単離されたスペクトルは気相の場合と同様に解釈できることが知られているが、Fermi 共鳴で結合しているバンド系ではマトリックス効果により振動構造が変化することがある。我々は蟻酸二量体 (FAD) の C-O 伸縮振動バンドについて、気相では Fermi-triad として 3 個観測されたものが希ガスマトリックスにおいて 1 個しか観測されないことを見出した^{1), 2)}。同様な Fermi-polyad の振動構造の変化については、ごく最近 C₂H₂ 分子について実験的に観測がなされている³⁾。

本研究では、振動構造に対するマトリックス効果を、FAD と Ar 原子からなる種々のクラスターをモデル系として検討したのでその結果について報告する。

【モデルの構築】

Ar の fcc 格子中の置換サイトに FAD が納まっている状態をマトリックス単離状態と仮定し、そのモデルとして最近接の Ar を残した FAD-Ar_n クラスターを考察した。単純化のため、平面分子の FAD は低次の格子面 ((100),(110),(111)) に載っているものと仮定し、これらの面から Ar を取り除くことで置換サイトを構成した。取り除く原子の数は、van der Waals 半径を考慮して下記のように定めた。

- (1 0 0) 面 : 2 置換サイト FAD-Ar₁₈
 (1 1 0) 面 : 2 置換サイト FAD-Ar₂₂
 (1 1 1) 面 : 3 置換サイト FAD-Ar₂₅

Ar の格子定数はバルクの値 (5.256 Å) を用いた。それぞれのクラスターを図 1 に示す。

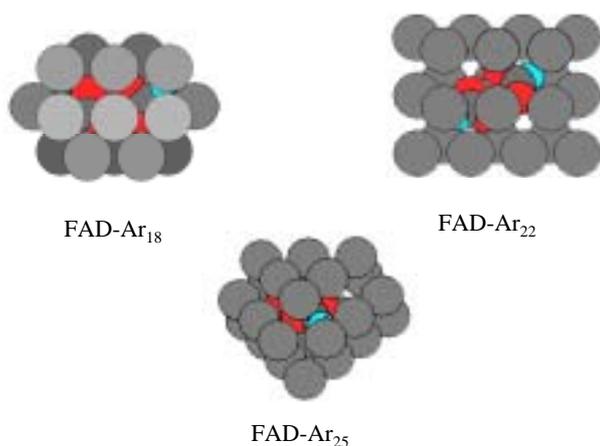


図 1 計算した FAD-Ar_n の構造

【量子化学計算】

計算資源上の制約により、構造最適化・振動計算は密度汎関数法を用いて行った。FAD における水素結合および FAD と Ar の間の相互作用 (特に分散力) を適切に評価できる汎関数として⁴⁾、B3LYP、PW91PW91、MPW1PW91、PBEPBE、PBEPBE1、B971 について予備的検討を行ったところ、B971 がよいパフォーマンスを示したので、計算は B971/6-31+G(2d,p) レベルで行った。

【結果と考察】

計算から、マトリックス効果は下記の2種類あることがわかった。

(1) FADの振動のキャラクターが変化せず、エネルギーが変化

(2) 振動のキャラクターが変化し、エネルギーも変化

FADでは対称性の要請から、2つの蟻酸(FA)の振動が同位相で重ねあわされたものが赤外活性な基準振動となる。一方、対称中心を欠いたマトリックスサイトでは2つのFAの振動がデカップルしそれぞれが基準振動となり得る。デカップルの程度はFA-FA間およびFA-Ar間相互作用の大小で決まると考えられる。

裸のFADと3つのクラスターについて、C-O伸縮振動モード ν_{22} 近傍の結合音の相関図を図2に示す。右端のFAD-Ar₂₅におけるC-O伸縮振動の分裂は上記(2)に相当する。この場合、振動準位間のカップリングをどう評価すべきか慎重な検討が必要である。一方(1)の場合、非調和力場がArの溶媒和で変化しないとするとFermi-triadの変化は関与する振動準位のエネルギー差に着目すればよい。FAD-Ar₁₈、-Ar₂₂いずれの場合においても、FADでは偶然縮退していた ν_{22} と $\nu_{14}+\nu_{12}$ のエネルギー差が増大し、off-resonantになっている。即ち、マトリックス効果でFermi-triadが変化することが計算で再現されたことになるが、面外振動モードがマトリックス効果で大きく摂動を受けるという当初予想していた描像は単純すぎるのがわかる。

3つのクラスターのうち、どれが実際のマトリックス単離状態に近いものなのか現在検討中である。また、他のバンドについても同様な振動構造の変化が見られており、当日発表予定である。

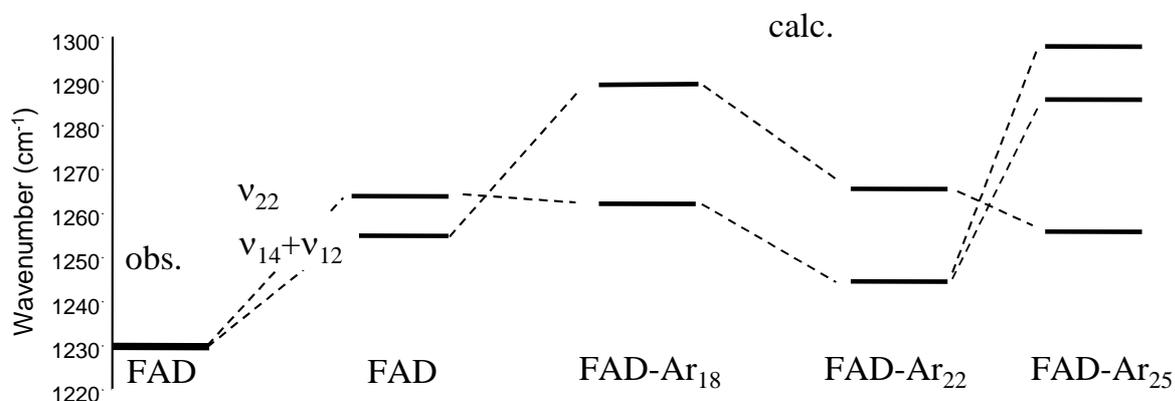


図2 C-O伸縮振動領域の準位の相関図

参考

- 1) 分子構造総合討論会 2006、3P090 (2006).
- 2) 日本化学会第86春季年会、2E216 (2006).
- 3) Chem. Phys. Lett. 435, 247 (2007).
- 4) Chem. Phys. Lett. 394, 334 (2004).