

## 柔軟な分子の構造変化の追跡

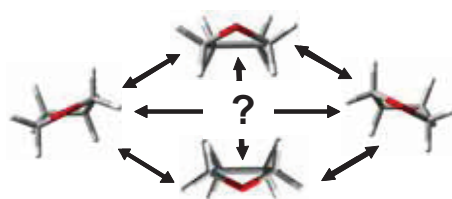
(広島大院理, 広島大 QuLiS) ○坂田修一, 相田美砂子

## 【Introduction】

安定構造付近や遷移状態構造付近でのポテンシャル曲面がフラットである分子の場合、その柔軟性から、構造変化の経路やその分布は必ずしも自明ではない。その例としては環構造をもつ分子やクラスターを形成するような分子が挙げられる。それらのポテンシャル曲面を求め、振動状態を明示した MD 計算を行うことにより、分子や分子クラスターの安定構造や構造変化のしやすさを明らかにすることを目的とする。

## 【(1)tetrahydrofuran】

複素五員環であるテトラヒドロフランは環構造の変化であるパッカリングによりさまざまな構造をとる。



## 【(1)Method】 ab initio MO 法(MP2/6-31G\*)で安定構造

と遷移状態構造および IRC を求める。また quasi-classical direct ab initio MD 法(MP2/6-31G\*)を用いて、各振動モードに特定のエネルギーを与えたシミュレーションを行うことにより、配座異性体間の構造変化を追跡する。使用プログラムは Gaussian03, GAMESS および HONDO である。

【(1)Results】 MO 計算により鏡像関係にある二つの安定構造 I, J と一次の遷移状態構造 TS を得た。基準振動解析などから遷移状態構造付近のポテンシャル曲面が非常にフラットであることがわかり、IRC 計算を行ったが I-TS, TS-J 間をつなぐ経路を得ることはできなかった。そこで上記の MD 法により特定の振動モードだけを励起したシミュレーションにより I, J 間の環構造の変化であるパッカリングを誘起できた(Fig.1)。そのときの経路はポテンシャルエネルギーが  $\Delta E=1.35$  (kJ/mol) 付近を通過している。これは MO 計算で得られた遷移状態構造 TS とエネルギー的にも構造的にも近い。すなわちこの経路がパッカリングの最小のエネルギーでの経路である。また振動基底状態にある系のシミュレーションを行い、双極子モーメントの自己相関関数のフーリエ変換から理論計算からの IR スペクトルを得た。

Fig.1 特定の振動モードだけを励起したシミュレーションのトラジェクトリー。横軸は pseudorotation phase angle "P" (Ref.1)。

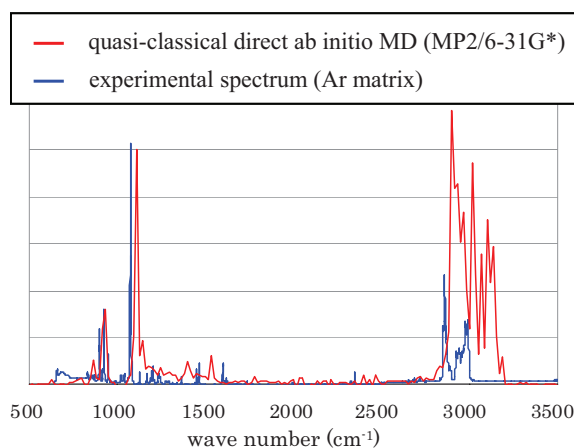
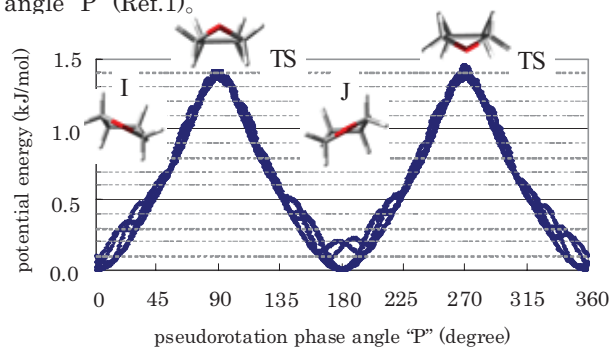


Fig.2 テトラヒドロフランの理論計算(赤)と実測(青)の IR スペクトル

アルゴンマトリックス中で測定したテトラヒドロフランの IR スペクトルと比較すると、両者は良い一致を示している (Fig.2)。この MD 法においては、すべてのステップで電子状態を *ab initio* MO 法により計算しており、振動基底状態にある分子の双極子モーメント変化を正しく計算していることがわかる。振動基底状態においては、テトラヒドロフランは二つの安定構造に局在化しているのではなく、パッカリングの状態にある。

### 【(2)phenol and argon cluster】

フェノールとアルゴンの相互作用は①H-bound と② $\pi$ -bound の二種類が考えられている。実測では、アルゴンが一分子のクラスターではイオン化により *site switching* は観測されないが、アルゴンが二分子のクラスターに関してはイオン化により一方のアルゴンが  $\pi \rightarrow H$  に *site switching* することが観測されている(Ref.2)。

【(2)Method】アルゴンが一分子と二分子のクラスターで、*ab initio* MO 法((U)MP2/aug-cc-pVDZ)で安定構造を求め、H-bound と  $\pi$ -bound の間の遷移状態構造とポテンシャル曲面を求める。使用プログラムは Gaussian03 および HONDO である。

【(2)Results】フェノールとアルゴンのクラスターの最安定構造は、MO 計算からアルゴンが一分子、二分子のクラスターともにイオン化後は H-bound であることがわかった(Table.1)。アルゴンがそれぞれ一分子、二分子で  $\pi$ -bound しているイオン化クラスターについてのポテンシャルエネルギー曲面を Fig.3 に示す。両方のクラスターに関して、安定構造付近でのポテンシャル曲面が非常にフラットであることがわかる。また、アルゴン一分子のクラスターにおいて、 $\pi \rightarrow H$  の *site switching* に関するエネルギー障壁は 2.75 kJ/mol 程度である。

	a	b	c	d
binding energy (kJ/mol)	-8.8 (-8.2)   -6.8 (-5.4)	-18.6 (-17.1)   -15.8 (-13.9)	-9.8 (-9.0)   -12.6 (-10.9)	-19.5 (-18.4)   -22.9 (-20.2)

Table.1 フェノールとアルゴン(n=1-2)のクラスター(a, b : neutral ; c, d : cation)の安定構造とその binding energy(kJ/mol)。カッコ内は ZPE 補正後。 計算レベルは(U)MP2/aug-cc-pVDZ

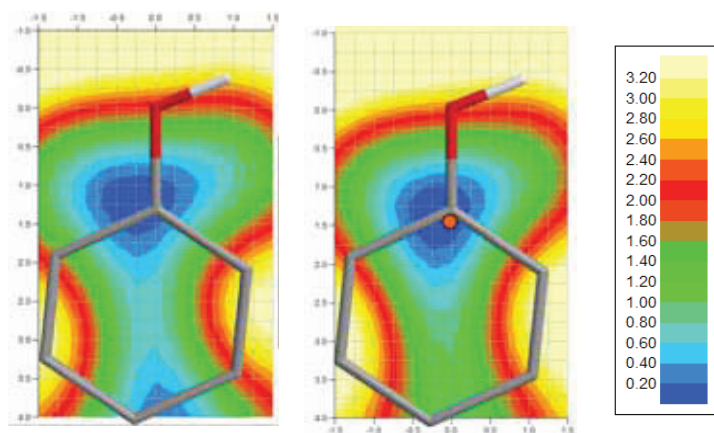


Fig.3  
アルゴン一分子目(左)と二分子目(右)を  $\pi$ -bound 平面上に置いたときのポテンシャルエネルギー曲面。右図中の丸点は反対側に  $\pi$ -bound したアルゴンを示す。カラーバーはエネルギーを示し、単位は kJ / mol 。  
計算レベルは UMP2/aug-cc-pVDZ

### 【References】

- [1] C. Altona and M. Sundaralingman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8205 (1972).
- [2] S. Ishiuchi et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 114307 (2007).