

フェノール-アルゴンクラスターの光イオン化に伴う

アルゴン移動の振動ダイナミクス

(東北大院理¹, 東大院工², 理研³)○中村 公亮¹, 保木 邦仁¹, 佐藤 健², 常田 貴夫³, 河野 裕彦¹

【序】溶液反応において溶媒は重要な役割を果たす。溶媒の影響によって反応速度が変化するだけではなく、反応の機構も変わることが知られている。イオンの溶媒効果は、静電相互作用に基づいた定性的なものから分子シミュレーション的手法まで古くから研究されてきた。一方、非極性の溶質・溶媒が化学反応に及ぼす影響については、極性分子の場合ほど研究されていなかった。分子間相互作用が弱く、実験や理論による評価が難しいことが一因と考えられる。近年、この弱い分子間力の研究対象として、希ガス-芳香族クラスターが注目されている。図1は藤井らにより報告された PhOH-Ar_n の時間依存赤外ディップ分光の結果であり、光によるイオン化後にアルゴン原子が π スタック結合型(ベンゼン環の上にアルゴン原子が乗っている状態)から水素結合型(-OH基の先にアルゴン原子が結合している状態)へ移動する様子が示されている[1]。大変興味深いことに、このスペクトル変化はイオン化光の波長にあまり影響を受けない。また、このサイトスイッチングが確認されたのは $n=2$ の場合で、 $n=1$ の場合には確認されなかった。

【手法】本研究では、 PhOH-Ar_n クラスターのイオン化ダイナミクスの機構解明を目指し、分子動力学(MD)シミュレーションを行う。通常、分子間力が重要とされている系にはMP2等の電子相関を取り込んだ計算手法が用いられるが、計算コストの関係からこの手法でMD計算を行うことは困難である。そこで計算コストの低い密度汎関数法により分子間相互作用をよく評価する手法の開発が望まれる。今まで用いていたBOP汎関数を用いた密度汎関数法(LC-BOP)はサイトスイッチングは再現できたが解離エネルギーを過小に見積もるなど信頼性に欠けていた。そこで今回はフェノール-アルゴン間の長距離相互作用を精度良く評価するために、交換汎関数に対する長距離補正(LC)法と分散力補正(LRD)をあわせて用いた[2]。また、解離エネルギーの算出における基底関数重なり誤差の影響を見積もるためcounterpoise法を用いて検証した。

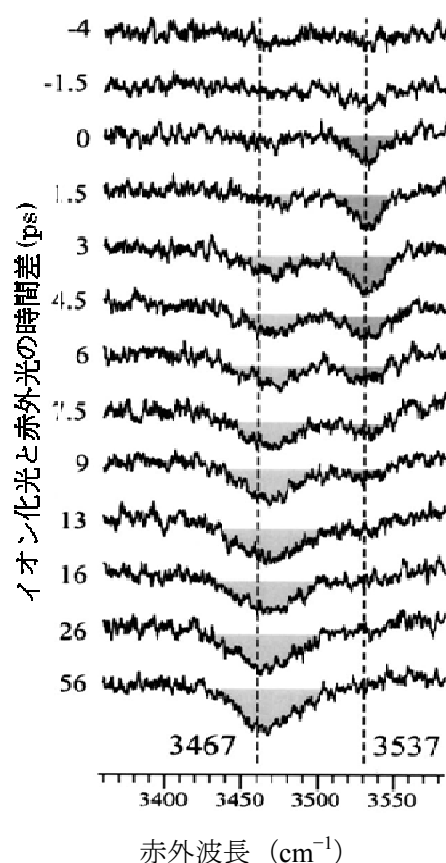


図1 PhOH-Ar_2 の時間分解赤外ディップ分光。ディップの周波数はOH伸縮に対応する。7 ps以内にアルゴン原子が水素結合型(-OH...Ar)の位置に移動し、ディップの位置が 3467 cm^{-1} へシフトする。

表1 文献[3]と本研究で得られたカチオンクラスターの構造の比較

C₁はフェノールの酸素の結合している炭素原子、C₄はC₁に対して反対の位置の炭素原子を示している。

計算条件	∠Ar-C ₁ -C ₄ (degree)	ベンゼン環とアルゴンの距離 (Å)
文献[3]	84.2	3.257
LC-UBOP-LRD/aug-cc-pVDZ	78.1	3.455
CP-LC-UBOP-LRD/aug-cc-pVDZ	77.4	3.418

【結果】計算の結果得られたπスタック型PhOH-Arクラスターの構造と高精度のCP-RI-ROMP2/cc-pVTZ/Ar aug-cc-pVTZを用いた計算結果[3]を比較したところ(表1)ほぼ一致した。また、πスタック型PhOH-Arクラスターの解離エネルギーにおいても実験値が535 cm⁻¹、文献[3]では595 cm⁻¹であった。本研究ではcounterpoiseを用いない場合673 cm⁻¹、用

いた場合580 cm⁻¹となって実験と一致する結果が得られた。サイトスイッチングに関しては、本研究で得られたπスタック型クラスターからの反応障壁はcounterpoiseを用いない場合44 cm⁻¹、用いた場合42 cm⁻¹となり文献[3]による反応障壁111 cm⁻¹に対し小さめに評価された。また水素結合型クラスターからの反応障壁は本研究ではcounterpoiseを用いない場合241 cm⁻¹、用いた場合233 cm⁻¹となり、[3]では220 cm⁻¹となり近い値となった(図2)。

当日は同様の手法を用いた古典分子動力学計算についても議論する。

[1] S. Ishiuchi, M. Sakai, Y. Tsuchida, A. Takeda, Y. Kawashima, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 114307.

[2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 3540.

[3] J. Cerny, X. Tong, P. Hobza, and K. Müller-Dethlefs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 2780.

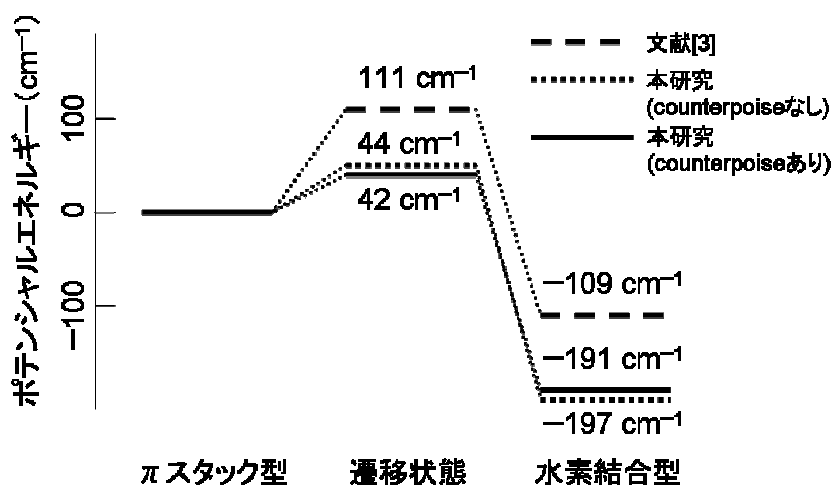


図2 文献と本研究で得られたカチオンクラスターのエネルギーダイアグラムの比較。πスタック型のエネルギーを基準にしている。定性的に等しい結果が得られ、counterpoise法は結果に大きな影響を与えなかった。