

3P-112

PtCO, PdCO 分子のマトリックス振動分光における 特異的希ガス効果の理論的解明

(北大院理¹, 埼玉大院理²) 小野ゆり子¹, 中山哲¹, 高柳敏幸², 武次徹也¹

Theoretical study of noble-gas binding effect on vibrational spectroscopy of MCO (M = Pd, Pt)

(Hokkaido Univ¹, Saitama Univ².) Yuriko Ono¹, Akira Nakayama¹,
Toshiyuki Takayanagi², Tetsuya Taketsugu¹

【序】我々はこれまで NiCO 分子について高精度 ab initio 計算に基づきポテンシャル曲面の非調和性を考慮した振動準位を求め、分光測定結果との比較を行ってきた。その結果、特に変角振動モードの振動数の計算値が Ar マトリックス赤外分光法による実験値とずれることを見出し、その原因を探求する中で、Ar が NiCO に約 9 kcal/mol のエネルギーで結合し、変角振動数が 10%程度青方遷移して実験値と非常に良い一致を見せることを明らかにした。この計算に基づき、マトリックス分光法で測定された実験値は NiCO 分子ではなく希ガス化合物 (Ar-NiCO) に帰属されるべきことを指摘した[1]。一方 Ni と同族金属の錯体である PdCO, PtCO についても同様の計算を行ったが、変角振動数のマトリックス分光による実験値は ab initio 計算で得られる値(273, 419 cm⁻¹)の約 2 倍(615.7, 916.8 cm⁻¹)であり、希ガスと結合する可能性を考慮しても依然として実験値と計算値の大きな不一致を説明することはできなかった[2]。2011 年 3 月に、NiCO, PdCO, PtCO に対する気相での分光実験の結果が報告されたが[3]、この論文では我々の理論計算の結果が引用され、振動数について実験値と計算値がよい一致を示すことが述べられ、希ガスマトリックス分光実験では変角振動の倍音が観測されているのではないかと、との議論が展開された。本研究では、希ガスマトリックス分光実験の結果を原理的に理解するため、振動 CI 法を用い理論計算により振動数と強度を求めることとした。

【計算】対象分子の各座標を変化させながら電子状態計算を繰り返すことにより得られたポテンシャルエネルギー曲面をもとに振動の Schrödinger 方程式を解けば、量子化された振動準位が得られる(ここで、振動 SCF 法、振動 CI 法を適用する)。この振動準位のエネルギー差から、基本振動数や倍音、結合音が得られる。平衡構造におけるエネルギーの 2 次微分から得られるのは調和振動数であり、実験値との直接比較には、3 次以上の効果である非調和性を考慮して振動数を算出する必要がある。振動 CI 法には対象分子の正確なポテンシャル曲面が必要となるが ArPtCO 分子に対し CCSD(T)計算または QCISD(T)計算を行うと Pt-C の距離を伸ばした位置で収束性が悪化するので、この手法による滑らかなポテンシャル曲面の算出は困難である。また MR-SDCI(+Q)計算はコストの面から現実的とは言えない。そこで本研究においてはまず PtCO 及び PdCO 分子に対し、DK3-QCISD(T)法による全電子計算を行い平衡構造及び振動数を算出して実験値との比較を行い、次に約 40 種類の汎関数と 10 種類の基底関数を組合せて行った DFT 計算結果から平衡状態近傍での DK3-QCISD(T)法による結果及び実験値をよく再現する汎関数と基底関数の組合せを抽出し、選んだ手法を用いポテンシャル

曲面を求めた。DK3-QCISD(T)法において Pd 及び Pt 原子の基底関数には、3 次の Douglas-Kroll 法で最適化された土屋らの相対論用基底系を縮約し、関谷らの相関関数を加えた基底系を用い、C と O に関しては、関谷らの sapporo-qzp を用いた。本研究においてはスペクトル強度の算出が必須であるため、双極子モーメントの曲面も同時に作成する。

【結果及び考察】種々の汎関数と基底関数の組合せの計算手法 (約 420 種類) を用いて PtCO 分子に関して構造最適化及び調和振動数計算を行い、算出された値を実測値 $r(\text{Pt-C}) = 1.760 \text{ \AA}$, $r(\text{C-O}) = 1.144 \text{ \AA}$, $\nu(\text{Pt-C-O}) = 420 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-C}) = 600 \text{ cm}^{-1}$ と比較し、これをもっとも再現する汎関数と基底関数の組合せを抽出した。PBE0MOL(0.75PBE_x+0.25HF+1.0PW91c)/def2-TZVPP による PtCO 分子の計算値は $r(\text{Pt-C}) = 1.760 \text{ \AA}$, $r(\text{C-O}) = 1.143 \text{ \AA}$, $\nu(\text{Pt-C-O}) = 416 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-C}) = 599 \text{ cm}^{-1}$ であり DK3-QCISD(T)法による計算値 $r(\text{Pt-C}) = 1.760 \text{ \AA}$, $r(\text{C-O}) = 1.146 \text{ \AA}$, $\nu(\text{Pt-C-O}) = 419 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-C}) = 605 \text{ cm}^{-1}$ と比較しても遜色ない。Table 1 に PBE0MOL/def2-TZVPP により算出されたポテンシャルに VCI 法を適用して算出した PtCO, ArPtCO 分子の調和振動数・基音・倍音を示す。表より、PtCO 分子の $\nu(\text{Pt-C-O})$ は 412 cm^{-1} であり、その倍音は 826 cm^{-1} であるが倍音の強度は基音の約 1/30 であり、実験において基音と見間違える程の強度はない。比較して ArPtCO 分子の場合 $\nu(\text{Pt-C-O})$ は 453 cm^{-1} であり、その強度は 0.1 と非常に弱い。一方 $\nu(\text{Pt-C-O})$ の倍音 906 cm^{-1} の強度は基音の 10 倍と倍音においては異常なほど強い。この振動数は既に PtCO の $\nu(\text{Pt-C-O})$ として報告されている 916 cm^{-1} と近い。以上の結果より、Ar が結合し新たにフェルミ共鳴が生じることにより強度の異常が起こり、 $\nu(\text{Pt-C-O})$ の振動数の同定ミスが起こったと考えられる。また同時に、PtCO 分子は Ar マトリックス中で ArPtCO 分子を生成し、赤外分光測定では ArPtCO を観測していたとの我々の推定をも裏付けている。同様に PdCO, ArPdCO 分子についても解析を行った。詳細な結果は当日発表する。

Table 1. Calculated harmonic, fundamental and overtone frequencies for PtCO and ArPtCO.

		Frequency / cm^{-1} (Intensity)		
		$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PtC})$	$\nu(\text{Pt-C-O})$
PtCO	Harmonic	2153 (632.2)	599 (7.4)	416 (3.1)
	Fundamental	2124 (617.4)	589 (6.9)	412 (2.9)
	Overtone	4225 (3.6)	1174 (0.0)	826 (0.1)
ArPtCO	Harmonic	2154 (816.9)	587 (15.2)	460 (0.1)
	Fundamental	2125 (797.6)	580 (15.2)	453 (0.1)
	Overtone	4228 (0.0)	1155 (0.0)	906 (0.9)

【参考文献】

- [1] Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1018 (2008).
- [2] Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 139 (2010).
- [3] T. Okabayashi, T. Yamamoto, E. Y. Okabayashi, and M. Tanimoto, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 1869 (2011).