

## 3P111

水-アセトニトリル溶液における CN 結合伸縮振動の周波数の環境依存性  
(京都大院・理<sup>1</sup>, UHH, MPSD, CFEL<sup>2</sup>) ○植野 正嗣<sup>1</sup>, 長谷川 太祐<sup>2</sup>, Huse Nils<sup>2</sup>

### Dependency of the CN-stretching frequency on the environment in water-acetonitrile mixture

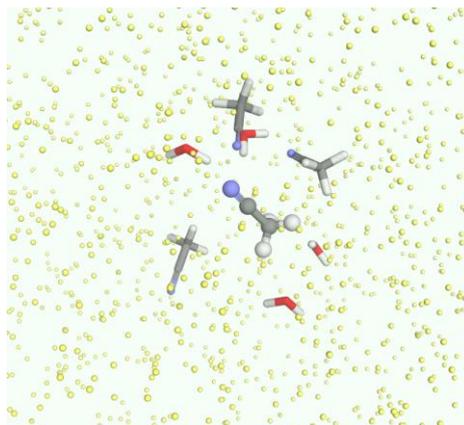
(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, CFEL<sup>2</sup>) ○Seiji Ueno<sup>1</sup>, Taisuke Hasegawa<sup>2</sup>, Nils Huse<sup>2</sup>

【序】アセトニトリル (AcCN) はニトリル基の窒素原子上に非共有電子対を持ち、水分子の水素原子と水素結合を生成する。AcCN 分子の CN 結合伸縮振動の IR/Raman 分光における周波数は水溶液中では青方遷移することが確かめられている<sup>[1][2]</sup>。一方で X 線ラマン分光の実験から、分子間の構造において水素結合を生成しない AcCN と水分子間の双極子相互作用も重要であると示唆された<sup>[3]</sup>。

我々は理論計算を用いて周波数のシフトにおける水素結合と電場の依存性を調べる。

古典 MD を用いてクラスタの構造を得て各クラスタにおいて電子状態計算を行い、それぞれの構造での電場・水素結合の結合係数・伸縮振動の振動数のサンプルを得る。そのマッピングから AcCN 分子の環境に周波数がどの程度依存しているかを評価する。また古典 MD からマッピングを用いて IR スペクトルを計算する。

【計算】水と AcCN の等モル溶液系を古典ポテンシャルの MD で再現した。ポテンシャルパラメータとして、水は Flexible SPC/E、AcCN には 6 点モデル<sup>[4]</sup>を用いた。300 K に設定した NVT アンサンブルを用いて、そのトラジェクトリからランダムにクラスタ構造を抽出した。対象となるクラスタは水分子と AcCN 分子上の窒素原子が近接している分子ペアを中心におよそ 2000 原子程度とした。そしてその中心の AcCN 分子を含めた周囲の数分子を量子化学計算 (B3LYP/6-31+G(2d,p)) で解析した。大きな電荷を持つ水分子による影響や分子間力を適切に評価するため、基底関数は分極・分散関数を追加したものを使用した。それ以外の分子は、量子化学計算において有効な電場を形成する点電荷としてみなすことでその効果を考慮した。



クラスタ解析において、中心となる AcCN 分子について構造

図 計算されるクラスタの概形

<sup>1</sup> Beth. A. Lindquist, Kristina E. Furse and Steven A. Corcelli (2009). Phys. Chem. Chem. Phys., **11**, 8119-8132.

<sup>2</sup> Francesco Muniz-Miranda, Marco Pagliai, Gianni Cardini and Roberto Righini, (2012) JCP, **137**, 24450

<sup>3</sup> Huang, N., Nordlund, D., Huang, C., Bergmann, U., Weiss, T. M., Pettersson, L. G. M., & Nilsson, A. (2011). The Journal of chemical physics, 135(16), 164509.

<sup>4</sup> Nikitin, A. M., & Lyubartsev, A. P. (2007). Journal of Computational Chemistry, 28(12), 2020–2026.

最適化後、CN 結合伸縮振動の周波数付近の 2300  $\text{cm}^{-1}$  前後の周波数を持つ基準振動の座標上で Schrödinger 方程式を解く。これらのデータから基底状態から第一励起状態への周波数  $\omega$ 、遷移モーメント  $p_{01}$ 、基準振動座標による双極子微分  $|\mu'|$  と、中心 AcCN 分子以外の原子を点電荷としたときのニトリル基の原子上での電場  $E_N, E_C$  を計算した。これらの計算を多数のクラスタ構造上で行い、電場の 2 次式としてフィッティングを行う。

$$\begin{aligned}\omega &= a_1 E_N^2 + a_2 E_N + a_3 E_C^2 + a_4 E_C + a_5 \\ |\mu'| &= b_1 E_N^2 + b_2 E_N + b_3 E_C^2 + b_4 E_C + b_5 \\ p_{01} &= a\omega + b\end{aligned}$$

こうして得られた  $\omega(E_N, E_C)$ ,  $p_{01}(\omega)$ ,  $|\mu'(E_N, E_C)$  から、B.M.Auer 氏らの方法<sup>5</sup>に基づいて、CN 伸縮振動のピーク付近の領域の IR スペクトルを計算する。

一方で、Natural Bond Orbital 解析により AcCN 上の窒素原子 (N) と最も近い水分子上の水素原子 (H) の間に形成される結合次数  $n$  を求め、周波数に対する影響を調べた。

【結果と考察】 図 1 は結合次数  $n$  と周波数  $\omega$  の散布図である。また図 2 は電場  $E_N$  と周波数  $\omega$  の散布図である。これらのデータについて、2 次の多項式で回帰させた近似式と周波数  $\omega$  との相関係数は、結合次数  $\omega(n) = an^2 + bn + c$  は 0.5058、電場  $\omega(E_N, E_C)$  と  $\omega$  は 0.8605 であった。それらから  $\omega$  との偏相関係数を調べると結合次数  $\omega(n)$  は 0.2517、電場  $\omega(E_N, E_C)$  は 0.8206 であることから、周波数においては電場のほうが影響が大きいことがわかった。

また AcCN 上の N と水分子上の H との距離  $r$  とそれらの原子間で形成される結合次数  $n$  の関係を図 3 に示す。ニトリル基上の炭素原子 (C) や水分子上の酸素原子 (O) が関わる角度  $\angle CNH$  や  $\angle NHO$  に比して、 $n$  は  $r$  に強く依存していることが分かった。

この方法により得られた IR スペクトルなどは当日発表する予定である。

水素結合が形成される状況では電場は大きくなる。一方で水素結合は形成していないが双極子相互作用がある状況や非プロトン性極性溶媒中など、電場が大きい水素結合がない環境も十分考えられる。そのような場でも、分子振動や光学的性質において電場を十分に考慮する必要があるかどうか、これからのデータから読み取っていく。

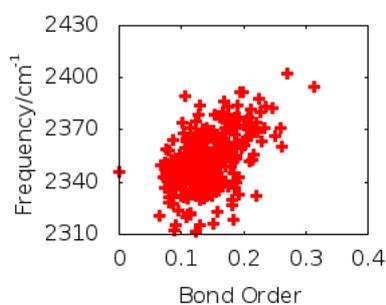


図 1 窒素原子と水素原子の結合定数と周波数の関係

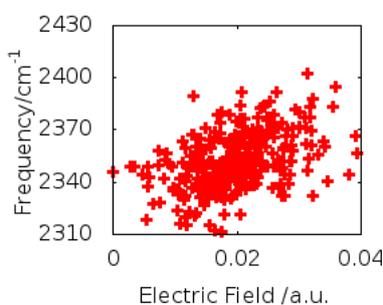


図 2 窒素原子上の電場と周波数の関係

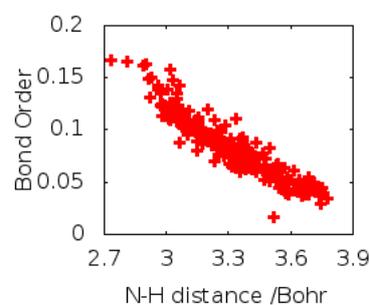


図 3 距離  $r$  と結合次数  $n$  の関係

<sup>5</sup> Auer, B. M., & Skinner, J. L. (2008). The Journal of chemical physics, 128, 224511.