

1P100

遷移金属錯体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<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>) 小野ゆり子<sup>1</sup>、八木 清<sup>2</sup>、武次徹也<sup>1</sup>

Theoretical study of the rare gas matrix effects  
in vibrational spectroscopy of transition metal complexes

(Hokkaido Univ., RIKEN) Yuriko Ono, Kiyoshi Yagi, Tetsuya Taketsugu

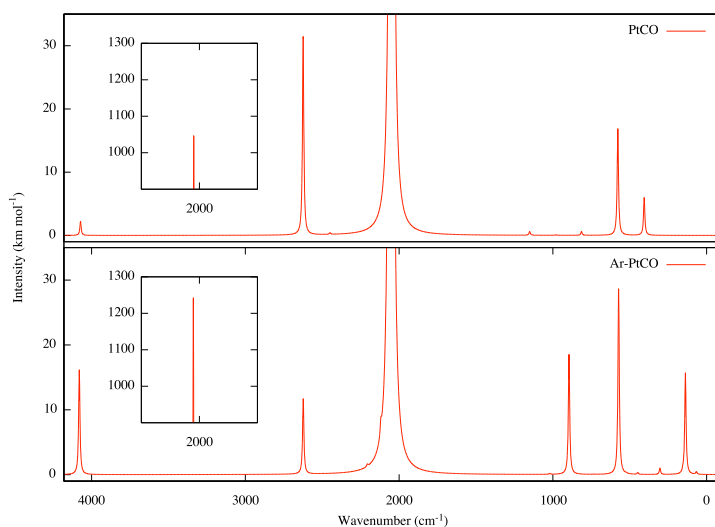
【序】第 10 族金属のモノカルボニル化合物 M-CO (M=Ni,Pd,Pt) はいずれも触媒反応で重要な役割を果たす分子であり、これまで多くの研究が報告されているが、単分子精密分光が困難であり、分子構造及び基本振動数のデータが全て揃ったのは最近のことである。我々はこれまで、M-CO (M=Ni,Pd,Pt) について高精度 *ab initio* 計算に基づきポテンシャル曲面の非調和性を考慮した振動準位を求め、マトリックス赤外分光法による測定結果との比較を行ってきた。その結果、振動数  $\nu(\text{M-C})$ ,  $\nu(\text{C-O})$  については計算値は実験値と良い一致を示すが、変角振動モード  $\nu(\text{M-C-O})$  については NiCO で約 10%, PdCO, PtCO で約 55%と理論計算と実験で大きな差異があることを示してきた。この不一致の原因を調べる過程で Ar-NiCO に対する量子化学計算を行ったところ、Ar が NiCO に約 9 kcal/mol のエネルギーで結合し、Ni-C-O 変角振動数が約 10%青方遷移して実験値と良い一致を示すことを見出した。PdCO, PtCO も同様に Ar と化合物を形成して変角振動数がシフトするが、実験値と計算値の大きな不一致は依然として残った[1]。一方、岡林らは 2011 年に mmW(光源変調型マイクロ波分光器) による分光実験により NiCO, PdCO, PtCO の変角振動数を測定し[2]、PdCO, PtCO 変角振動数についてそれぞれ 270, 412  $\text{cm}^{-1}$  と報告した。これらの値は、我々が QCISD(T)法で計算した値(266, 406  $\text{cm}^{-1}$ ) と極めて近い。岡林らは、Ar マトリックス中で測定された M-C-O の変角振動数が倍音である可能性について議論しているが、基音が観測されずに倍音が観測された理由はいまだ不明である。本研究では、希ガスマトリックス振動分光実験の結果を理解するために、高精度 *ab initio* 計算により得られるポテンシャル曲面を生成し、振動 SCF (VSCF) 法及び振動 Configuration Interaction (VCI) 法を用いて振動数と強度を求めることとした。

【計算】 PtCO, PdCO および希ガス化合物 Ar-PtCO, Ar-PdCO に対し、QCISD(T)/Def2-TZVPP, Def2-QZVPP レベルで構造最適化及び基準振動解析を行い、続いてポテンシャル曲面の非調和性・モード間カップリングを考慮した VSCF/VCI 計算を行った。VSCF/VCI 計算では基準振動の 3 モードカップリングまでを含めたところ、VSCF 方程式を解く上で必要となる核座標の grid の総数は 3 原子分子で約 4600 点、4 原子分子で約 37000 点となった。すべての grid で電子状態計算を行い、得られたエネルギー及び双極子モーメントを用いて振動準位ならば

にスペクトル強度を計算した。各対象分子に対し、振動準位のエネルギー差から基本振動数、倍音、結合音を求めた。電子状態計算にはMOLPRO2012を用い、grid生成およびVSCF/VCI計算には八木が開発したSINDOプログラムを用いた。

**【結果及び考察】** Figure に VCI 計算に基づき作成した PtCO, Ar-PtCO の赤外吸収振動スペクトルを示す。PtCO の変角振動について、基本振動数は  $406\text{ cm}^{-1}$ 、倍音は  $814\text{ cm}^{-1}$  となったが、強度について倍音は基音の約  $1/30$  であり、実験において基音と見間違える程の強度はない。一方、Ar-PtCO の場合、基本振動数 $\nu(\text{Pt-C-O})$ は  $448\text{ cm}^{-1}$  と 10%程度青方遷移したが、同時に強度が 0.1 と非常に弱くなる。また、倍音準位は  $895\text{ cm}^{-1}$  と計算されたが、その強度は基音の 10 倍と非常に大きくなる (Figure 参照)。倍音の振動数は、Ar マトリックス分光実験で PtCO の $\nu(\text{Pt-C-O})$ として報告された  $916\text{ cm}^{-1}$ とも非常に近く、実験では Ar-PtCO に由来する変角振動の倍音の準位が観測されたと推定される。本計算で見出された、「希ガスの結合により基音の強度が減少し倍音の強度が増大する」現象を希ガス効果とよぶことにする。

同族元素を含む PdCO、Ar-PdCO にも本計算手順を適用し、同様の解析を行ったが、PtCO と同様 Ar の付加により $\nu(\text{Pd-C-O})$ の基音の強度が著しく弱まり、同時に倍音の強度が増大する結果が得られた。同族元素である Ni についても同様の現象が期待されるが、NiCO に関しては Ar-NiCO の基音に相当する振動数がそのまま Ar マトリックス分光実験による測定値と一致する。そこで Ar-NiCO についても強度を確認するため同様の計算を試みたが、電子構造における多配置性が強いこと、QCISD(T)法では計算が破綻したことから、DFT 法により同様の計算を試みたところ、NiCO においても希ガス効果が生じることを確認することができた。Ar-NiCO における $\nu(\text{M-C-O})$ の強度は PtCO, PdCO と比較して大きいため、希ガス効果により基音の強度が減少してもなお実験で観測可能な強さであったと考えられる。



**Figure.** IR spectra of PtCO and Ar-PtCO by VCI method.

#### 【参考文献】

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