

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¹, UHH, MPSD, CFEL²) ○植野 正嗣¹, 長谷川 太祐¹, Huse Nils²

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

(Kyoto Univ.¹, CFEL²) ○Seiji Ueno¹, Taisuke Hasegawa¹, Nils Huse²

【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^{[1][2]}。また IR シグナルのピークについて、2 次微分を計算することでピーク内に構造が 2 つあることが確認されている^[3]。

我々は理論計算を用いてピークに構造を形成する分子内・分子間構造を調査する。

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。そしてそれらに基づいて、AcCN 水溶液におけるクラスタ構造を分類する。

【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^[4]を用いた。300 K に設定した NVT アンサンブルを用いて、その MD 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。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。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 分子について構造最適化後、CN 結合伸縮振動の周波数付近の 2300 cm⁻¹ 前後の周波数を持つ基準振動の座標上で Schrödinger 方程式を解いた。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 ω 、遷移双極子モーメント $\mu_{01} = \langle 0 | \mu | 1 \rangle$ 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

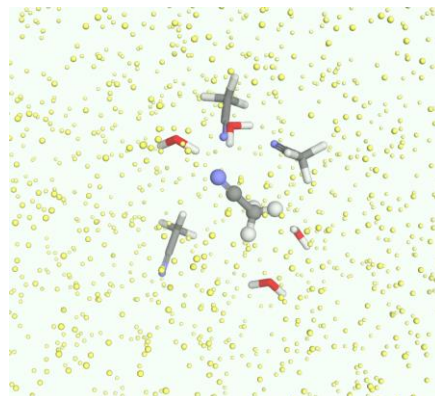


図 計算されるクラスタの概形

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

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

³ Tee, E. M., Awichi, A., & Zhao, W. (2002). JPC A, **106**(29), 6714-6719.

⁴ Nikitin, A. M., & Lyubartsev, A. P. (2007). Journal of Computational Chemistry, **28**(12), 2020-2026.

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った。

こうして得られた $\omega(E_N, E_C)$, $\mu_{01}(E_N, E_C)$ から、Auer らの方法⁵に基づいて、CN 伸縮振動のピーク付近の領域の IR スペクトルを計算した。

【結果と考察】 図 1 は電場 E_N と周波数 ω 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 $\omega(E_N, E_C)$ と数値計算で得られた各クラスタの周波数 ω との相関係数を求めると、電場 $\omega(E_N, E_C)$ と ω は 0.9177 であった。また、量子化学計算において中心 AcCN 分子以外は点電荷として計算した場合の結果を図 2 に示す。この図 2 より、CN 伸縮周波数は電場にのみ依存することが分かる。このマッピングにより得られた IR スペクトルを図 3 に示す。

また、古典 MD 中の各時刻において各 AcCN 分子に周波数近似式 $\omega(E_N, E_C)$ を適用しその瞬間の周波数を得て、考えうる構造パラメータと周波数 ω について分布を数えクラスタ構造と周波数の関係を確認した。最近接水分子を考え、 $\angle CNH$ と ω の分布を数えたものを図 4 に示す。

水素結合が形成される状況ではニトリル基上にかかる電場は大きくなる。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、これらのデータから考察する。

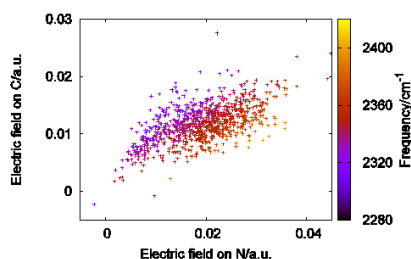


図 1 電場（縦軸：C 上、横軸：N 上）と周波数（カラーバー）の関係

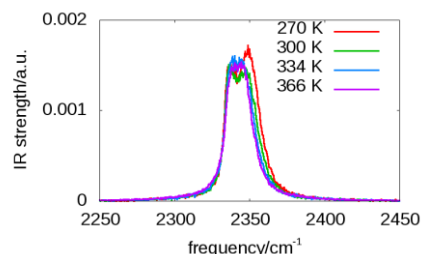


図 3 計算された赤外スペクトル

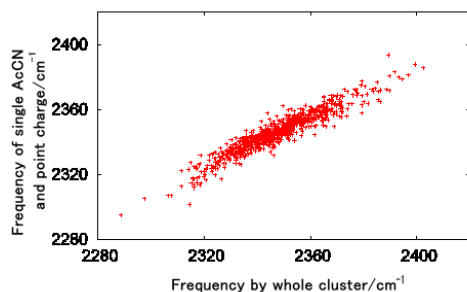


図 2 周囲の原子について、原子軌道を持たせた時（縦軸）と点電荷のみとした時（横軸）の周波数の差

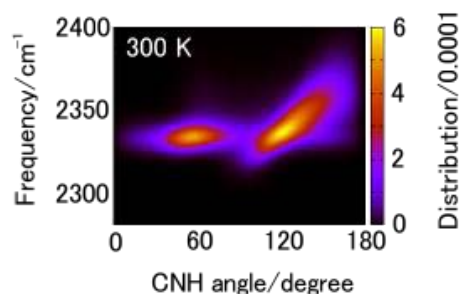


図 4 角 CNH と周波数の出現頻度

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