

1P089

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 (2)

(北大院理¹, 理研²) 小野ゆり子¹、八木 清²、武次徹也¹

Theoretical study of the rare gas matrix effects
in vibrational spectroscopy of transition metal complexes (2)

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

【序論】我々はこれまで、M-CO (M = Ni, Pd, Pt) について高精度 *ab initio* 計算と非調和振動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、伸縮振動モードの振動数 $\nu(\text{M-C})$, $\nu(\text{C-O})$ の計算値は実験値と良い一致を示すが、変角振動モードの振動数 $\nu(\text{M-C-O})$ の計算値は NiCO で約 10%、PdCO, PtCO で約 55% 実験値を過小評価した。この不一致の原因を模索する過程で 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 [1]。PdCO, PtCO も同様に Ar と化合物を形成して変角振動数が 10% 程度シフトするが、依然として実験値は計算値の約 2 倍となる結果が得られた [2]。一方、岡林らは 2011 年に mmW (光源変調型マイクロ波分光器) により NiCO, PdCO, PtCO の変角振動の振動数を測定し、PdCO, PtCO についてはそれぞれ 270, 412 cm^{-1} と報告している [3]。高精度 *ab initio* 計算による報告値は岡林らの実験値に極めて近く、希ガスマトリックス中での測定値が何を測っているのかを明らかにする必要がある。この現象を理解するために、高精度 *ab initio* 計算により得られるポテンシャル曲面から、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にした。昨年の討論会において、VCI の結果を報告しているが、強度異常の現象について更に解析を進めたので、ここに報告する。

【計算】PtCO, PdCO, Ar-PtCO, Ar-PdCO 分子に対して CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 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を作成して、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。振動スペクトルの強度算出に関しては双極子曲面が必須であるが CCSD(T) レベルの計算は困難であるため、同じ座標でレベルを CCSD に落として計算を行った。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

一及び双極子モーメントを用いて振動準位ならびにスペクトル強度を計算した。また、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】 VCI 計算より得られた PtCO, Ar-PtCO の振動スペクトルおよび Ar マトリックス単離実験で測定された PtCO の振動スペクトルを Figure に示す。Pt-C-O 変角振動の振動数について、基本振動数は 412 cm^{-1} 、倍音は 825 cm^{-1} となったが、強度について倍音は基音の約 $2/3$ であり、倍音の強度としては異常に大きい。Ar-PtCO の場合、基本振動数 $\nu(\text{Pt-C-O})$ は 454 cm^{-1} と

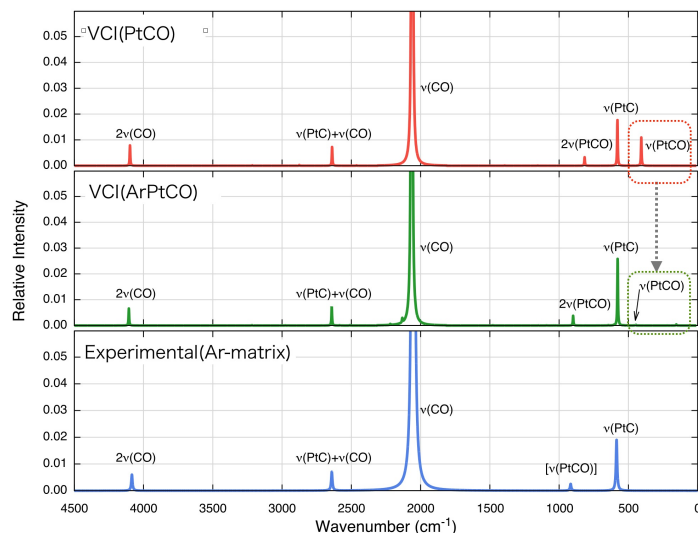


Figure. IR spectra of PtCO and Ar-PtCO by VCI method.

10%程度青方遷移したが、同時に強度が非常に弱くなり、一方倍音準位は 911 cm^{-1} と計算されたが、その強度は基音の約 4000 倍と非常に大きくなった。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 cm^{-1} とも近く、実験では Ar-PtCO に由来する変角振動の倍音準位が観測されたと推定される。CI 係数から判断すると、ArPtCO の $2\nu(\text{Pt-C-O})$ には他の振動準位からの混合は見られず、フェルミ共鳴ではないことが確認された。Pt-C-O 変角振動の基音と倍音の強度異常の原因を探るために、各基準座標に沿った双極子モーメントを調べた。一般に、振動状態が $n'' \rightarrow n'$ と遷移した場合の吸収係数及びその $(\mu_x)_{n'n''}$ 成分は次式で表される。

$$B_{n'n''} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left[|(\mu_x)_{n'n''}|^2 + |(\mu_y)_{n'n''}|^2 + |(\mu_z)_{n'n''}|^2 \right], \quad (\mu_x)_{n'n''} = \int \psi_{n'} \mu_x \psi_{n''} d\tau$$

各振動モードの遷移強度について調べたところ、Ar が PtCO に結合することにより $(\mu_x)_{n'n''}$ は $1/100$ 程度に減少することが確認され、これが希ガスの結合により変角振動の強度が著しく減少する直接の原因であることがわかった。解析の詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] Y. Ono and T. Taketsugu, Chem. Phys. Lett., **385**, 85 (2004).
- [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).