

フェノール水素結合錯体の振動緩和

(九大総理工) ○ 山本典史 ・ 三好永作

■ 序論

水とフェノール $\text{Ph-H}_2\text{O}$ は、水酸基と水分子との間で、分子間水素結合 ($\text{OH}\cdots\text{O}$) を形成した典型的な水素結合錯体である。東北大学の澤村ら [1] によって、水とフェノールのカチオン D_0 状態における OH 伸縮振動領域の赤外振動スペクトルが測定されているが、その結果を見ると、水素結合に関与したフェノール OH 伸縮振動バンドが、フェノール分子や中性錯体で測定される振動バンドと比較して極端に幅広くなって観測されている。このことから、水とフェノールのカチオン錯体では、OH 伸縮振動を励起した後のエネルギー散逸過程 (振動緩和) のダイナミクスが、フェノール分子や中性錯体などと比べて著しく異なっていると考えられる。

本研究では「振動緩和における溶媒和分子の役割を解明する」ことを目的として、フェノール (図 1 a)、フェノールカチオン (図 1 b)、水とフェノールの中性錯体 (図 1 c) およびカチオン錯体 (図 1 d) について、理論計算の結果から得られたポテンシャル曲面、振動状態の固有関数、赤外強度分布を比較することで、水素結合形成に伴う振動緩和ダイナミクスの変化について考察を行った [2]。

■ 計算

平衡点周りで数値微分を行い、ポテンシャル曲面の三次の微分係数を算出した。得られた微分係数と基準振動の波動関数を用いて、振動モード間の三次の非調和相互作用の強度を概算した。

水酸基の OH 伸縮モードと OH 変角モードに対応した内部座標を徐々に変化させながら HF/6-31G (d,p) 構造最適化計算を行い、MP2/6-31G(d,p) 摂動計算を用いて電子相関の寄与をエネルギー補正することで 9×9 個の離散点を計算した。それぞれの離散点における全エネルギーを最小二乗法によって多項式に関数フィッティングすることで、解析的な 2 次元 *ab initio* 断熱ポテンシャル曲面を構築した。得られたポテンシャル曲面上で振動解析を行なうことで、振動状態の固有関数・固有値および赤外吸収強度を計算した。

■ 結果

a. 非調和相互作用の強さ：OHS モードの基本音 ($n=1$) について、OHB モード・CHB モード・CHS モードの倍音 ($n=2$) に対する 1 : 2 の非調和相互作用の強さを比較してみると、OHS : 2CHS や OHS : 2CHB というタイプの相互作用が比較的弱いのにに対して、OHS : 2OHB というタイプの相互作用は極めて強くなっている。特に、カチオン錯体では、OHS : 2OHB タイプの相互作用が他の 3 つの系に比べて遙かに大きくなっている。このことから、水による水素結合形成やイオン化による水素結合力の増加に伴って、OHB と OHS モード間の相互作用が著しく強くなることが分かる。

b. ポテンシャル曲面：OH 変角座標 (縦軸) と OH 伸縮座標 (横軸) を含む二次元ポテンシャル曲面を図 3 に示す。フェノール (図 3 a)、フェノールカチオン (図 3 b) および中性錯体 (図 3 c) の等高線は、ほぼ楕円形になるのに対して、カチオン錯体 (図 3 d) の等高線は大きく歪んでいて、ポテンシャル曲面上のダイナミクスも大きく異なっていると予想される。

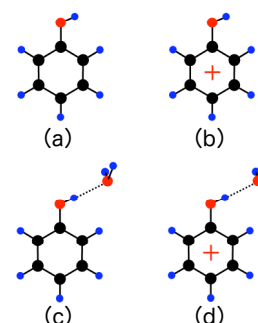


図 1. 孤立分子と水素錯体

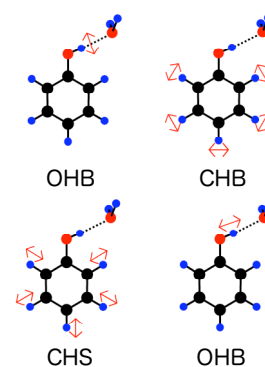


図 2. 基準振動モード

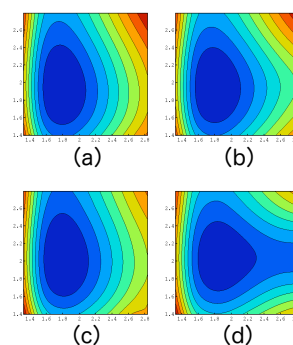


図 3. ポテンシャル曲面

c. 振動状態の固有関数：図4には、振動解析で得られた水和フェノールの中性錯体（図4c）およびカチオン錯体（図4d）の固有関数のうち、0 - 4000 cm^{-1} の領域に固有値を持つ4つを示す。

中性錯体の場合、OH 変角（縦軸）方向に垂直な節面を持つ OH 変角モードの基本音（OHB）、二倍音（2OHB）や三倍音（3OHB）が観測できる。更に、OH 伸縮（横軸）方向に対して垂直な節面を持つ OH 伸縮モードの基本音（OHS）もはっきりと観測できる。フェノールやフェノールカチオンの場合も、中性錯体と同様に、節面の方向と節面の数に基づいて、振動モードを簡単に帰属することができる。

一方で、カチオン錯体の場合、節面によって区別できる OH 変角モードの基本音（OHB）と三倍音（3OHB）以外に、これまでの手順では判別できない振動状態が観測される。解析の結果、2つの振動状態は OH 変角の二倍音（2OHB）と OH 伸縮の基本音（OHS）が、振動モード間の強い相互作用が原因で、順位相（2OHB+OHS）と逆位相（2OHB-OHS）で混合した混合状態であることが明らかとなった。それでは、このような混合状態は、赤外スペクトル中ではどのように観測されるのだろうか？

d. 赤外強度分布：振動状態の固有関数（図4）の結果を用いて、各振動状態の赤外吸収強度の強度分布（図5）を見積もった。フェノール（図5a）、フェノールカチオン（図5b）および中性錯体（図5c）の3つの系では、赤外活性な OH 伸縮バンドのみが強い赤外吸収強度を持っているのに対して、カチオン錯体（図5d）では、OH 伸縮モードの強い赤外吸収強度が、本来は赤外不活性な OH 変角モードへと再分配されていて、実験的に観測されたブロードニングのメカニズムを原理的に再現していることが明らかとなった。

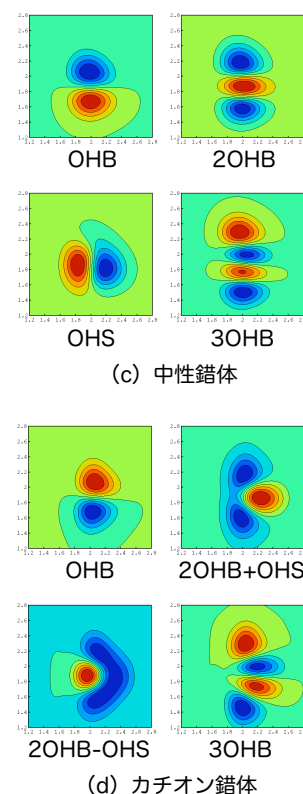


図4. 振動状態の固有関数

■ 結論

水和フェノールのカチオン錯体では、OH 伸縮状態の基本音（OHS）と OH 変角状態の二倍音（2OHB）の間で非調和相互作用が極めて強くなっている。その結果、OHS モードに与えられた振動エネルギーの大部分は、2OHB モードを介することによって、他の振動状態へと速やかに再分配されると考えられる。このような振動緩和の描像を反映して、カチオン錯体の赤外スペクトル中では、OHS バンドはブロードな吸収成分として観測されると推測される。

当日の発表では、今回取り上げた4つの系について得られた古典トラジェクトリー解析の結果についても簡単に紹介しながら、振動緩和における溶媒和分子の役割について考察する予定である。

■ 参考文献

- [1] T. Sawamura et al., J.Phys.Chem., 100, 8131 (1996)
- [2] N. Yamamoto et al., Chem.Phys.Lett., 371, 724 (2003)

図5の赤外スペクトルについては以下の文献も参考にした。

- [3] A. Iwasaki et al., J.Phys.Chem., 100, 16053 (1996)
- [4] A. Fujii et al., J.Phys.Chem., 106, 8554 (2002)

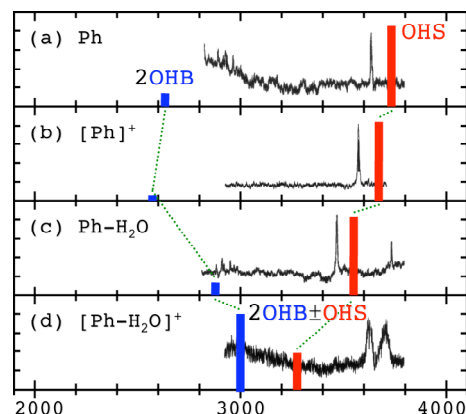


図5. 赤外強度分布