

計算化学による振動スペクトルの予測 - 気相ジクロロメタン分子 CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 の 振動数と赤外強度の非経験的分子軌道計算 -

田辺 和俊^{a*}, 松本 高利^b, 都築 誠二^a

^a 産業技術総合研究所計算科学研究部門, 〒 305-8568 つくば市梅園 1-1-1

^b 東北大学多元物質科学研究所, 〒 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

*e-mail: k-tanabe@aist.go.jp

(Received: January 17, 2002; Accepted for publication: February 15, 2002; Published on Web: April 24, 2002)

振動スペクトルの理論的解析法として非経験的分子軌道法がどの程度実測スペクトルを再現できるかを検証するために、GAUSSIAN94 プログラムを用いて振動数と赤外強度を計算した。ジクロロメタン CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 について基底関数と計算法の多数の組み合わせを用いて気相分子の振動数と赤外強度を計算し、実測値と比較した。その結果、計算値に対して scale factor を用いることにより、振動数と赤外強度の実測値を最もよく再現する基底関数と計算法の組み合わせを決定した。

キーワード: 振動スペクトル, 分子軌道法, 振動数, 赤外強度, ジクロロメタン

1 緒言

スペクトルは分子からの手紙であるといわれ、スペクトルを解析すれば分子やその集合体に関する多くの情報が得られる。中でも赤外やラマンなどの振動スペクトルは材料、生体、環境などの学術研究だけでなく、生産管理などの実用面でも幅広く利用されている。しかし、振動スペクトルを解析して分子種に関する確実な情報を引き出すことは容易でない。それは、振動スペクトルを解析する際には、50 年前に Colthup が作った特性吸収帯の表 [1] が現在でも利用されているように未だ経験的な手法が用いられており、このような方法では分子種に関する確実な情報を得るのは困難だからである。なぜならば、振動スペクトルと化学構造の関係は 1 対 1 の対応ではないため、スペクトルの特徴から化学構造を推定することには限界があるからである [2]。

振動スペクトルの解析にはこのような経験的手法の他に理論的手法があり、この手法により振動スペクトルを解析すれば分子種に関するより確実な情報が得

られる可能性がある。以前は計算機能力の不足から理論的手法は不可能であったが、近年の計算機能力の進展により分子軌道法や分子動力学法などの高精度の計算化学的手法を駆使した振動スペクトルの理論的な解析が可能になりつつある。中でも分子軌道法による振動スペクトルの計算については多くの研究が行われている。

しかし、これまでの振動スペクトルの理論計算では専ら振動数の再現に重点が置かれており、振動数の計算値から実測値を再現するための種々の scale factor が提案されている [3–6]。振動スペクトルには振動数、強度、半値幅の 3 大要素があり、スペクトルを再現するためにはこれら 3 大要素を理論計算する必要があるが、振動数以外の強度と半値幅に関する理論的研究はほとんどない。その中で Schlegel ら [7, 8] は振動数と赤外強度を非経験的分子軌道法で計算しているが、電子相関を取り入れた計算は不十分である。これは当時の計算機能力の限界のためであり、現在では計算機能力の向上により電子相関をさらに十分に取り入れた計算が可能である。また、彼らは計算値との比較対照と

して、振動数と赤外強度の実測値に振動の非調和性を補正した推定値を用いている。通常の分子軌道計算のプログラムでは振動数は調和振動の近似のもとに計算されているが、実測の振動数には振動の非調和性が影響している。しかし、任意の分子について振動の非調和項の解析は容易ではなく、スペクトルの解析という観点からは計算値の比較対照は実測値そのものに対して行われるべきである。

そこで、我々は振動スペクトルの理論的解析がどの程度まで可能か、すなわち現状の計算化学的手法が実測の振動スペクトルをどの程度まで再現するかを検証する一連の研究を行うことにした。本研究では非経験的分子軌道計算による気相分子の赤外スペクトルの再現を検討した。

2 方法

本研究では対象分子としてジクロロメタン CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 を取り上げた。これらの分子については我々の一人が以前に赤外スペクトルを精密に測定し、振動数や赤外強度を決定しており [9]、これらの実測値が理論計算でどこまで再現できるかが興味あったからである。

そこで、これらの分子について GAUSSIAN94 プログラム [10] を用いて基底関数と計算法の多数の組み合わせについて分子構造を最適化

した後、振動数と赤外強度を計算した。用いた基底関数は 6-31G、6-31G(d)、6-31G(d,p)、6-31G(3df,3pd)、6-31+G、6-31+G(d)、6-31+G(d,p)、6-31+G(3df,3pd)、6-31++G、6-31++G(d)、6-31++G(d,p)、6-31++G(3df,3pd)、6-311G、6-311G(d)、6-311G(d,p)、6-311G(3df,3pd)、6-311+G、6-311+G(d)、6-311+G(d,p)、6-311+G(3df,3pd)、6-311++G、6-311++G(d)、6-311++G(d,p)、6-311++G(3df,3pd)、D95、D95(d)、D95(3df,3pd)、cc-pVDZ、cc-pVTZ、cc-pVQZ、AUG-cc-pVDZ、AUG-cc-pVTZ、AUG-cc-pVQZ の 33 種類であり、計算法は RHF、B3LYP、BLYP、BPW91、MP2(Full) の 5 種類である。計算機は IBM RS/6000 SP システム (Power2-135MHz) を用いた。

3 結果と考察

3.1 計算結果

ジクロロメタンは 5 原子分子であり、振動の自由度は 9 である。 CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 各分子の 9 つの基準振動の振動モード、振動数と赤外強度の実測値を Table 1 に示す。振動数の実測値は文献値 [11] を、赤外強度の実測値は我々の文献値 [9] を用いた。 CH_2Cl_2 と CD_2Cl_2 は分子の対称性が C_{2v} であり、赤外活性振動が 8 個、不活性振動が 1 個であるが、 CHDCl_2 は対称性が C_s であり、全ての振動が赤外活性である。

Table 1. Vibrational modes, experimental vibrational frequencies and infrared intensities

CH_2Cl_2	4	3	9	7	5	8	2	1	6
Mode ^a	CCl_2 sc	CCl_2 ss	CCl_2 as	CH_2 ro	CH_2 tw	CH_2 wa	CH_2 sc	CH_2 ss	CH_2 as
Freq ^b U ^c	282 B	717 B	758 B	898 B	1153 B	1268 B	1467 C	2999 B	3040 B
Int ^d ± Er ^e	0.6 ± 0.1	8.0 ± 0.4	95.0 ± 8.0	1.2 ± 0.1	0.0	26.6 ± 1.2	0.6 ± 0.1	6.9 ± 0.5	0.0
CHDCl_2	6	5	9	4	8	7	3	2	1
Mode ^a	CCl_2 sc	CCl_2 ss	CCl_2 as	CD be	CD be	CH be	CH be	CD st	CH st
Freq ^b U ^c	283 B	692 B	738 B	778 C	890 A	1223 A	1282 C	2249 B	3024 B
Int ^d ± Er ^e	0.6 ± 0.1	5.7 ± 0.4	72.0 ± 3.0	2.8 ± 1.0	29.0 ± 0.7	17.0 ± 0.4	0.6 ± 0.1	2.4 ± 0.1	3.1 ± 0.1
CD_2Cl_2	4	3	7	9	5	8	2	1	6
Mode ^a	CCl_2 sc	CCl_2 ss	CD_2 ro	CCl_2 as	CD_2 tw	CD_2 wa	CD_2 sc	CD_2 ss	CD_2 as
Freq ^b U ^c	282 C	687 B	712 D	727 B	826 C	957 B	1052 D	2205 B	2304 C
Int ^d ± Er ^e	0.6 ± 0.1	8.0 ± 1.5	0.0	67.0 ± 3.0	0.0	50.0 ± 2.0	0.2 ± 0.1	4.3 ± 0.2	0.0

^aApproximate vibrational modes, sc: scissoring, ss: symmetric stretching, as: antisymmetric stretching, ro: rocking, tw: twisting, wa: wagging, be: bending, st: stretching [11].

^bExperimental vibrational frequencies (cm^{-1}) [11].

^cUncertainties of experimental vibrational frequencies, A: 0~1, B: 1~3, C: 3~6, D: 6~15 cm^{-1} [11].

^dExperimental infrared intensities (km mol^{-1}) [9].

^eErrors of experimental infrared intensities (km mol^{-1}) [9].

振動数と赤外強度の計算値と実測値を比較するためには対応する振動を帰属する必要があるが、その際には赤外強度の計算値を考慮して注意深く帰属を行う必要がある。通常、分子軌道法により計算した振動を帰属する際には振動数の実測値と計算値を低い数値から並べて帰属させるが、今回の分子でこのような方法を用いると帰属を誤る場合がある。たとえば CH_2Cl_2 について BLYP/6-311G(d,p) で計算すると 700 cm^{-1} 付近の振動数は 652.4 と 660.7 cm^{-1} になるが、これらを 3 と 9 (振動数の実測値 717 と 758 cm^{-1}) に帰属すると誤りとなる。なぜならば、振動数の計算値 652.4 と 660.7 cm^{-1} の振動は赤外強度の計算値が 192.30 と 12.29 km mol^{-1} であり、3 と 9 の赤外強度の実測値 8.0 と 95.0 km mol^{-1} に対応していないからである。そこで、この場合には振動数を入れ替えて、振動数の計算値 660.7 cm^{-1} の振動を 3 に、 652.4 cm^{-1} の振動を 9 に帰属する必要がある。

本研究のジクロロメタン分子ではこのような振動数の逆転が頻繁に起きており、特に CD_2Cl_2 においては振動数の近接する振動が 3 個 (3、7、9) あるため、計算法によってはそれら 3 個の振動の振動数が逆転する場合も見られた。これまでの研究から分子の振動数を計算する方法の中で密度汎関数 (DFT) 法 B3LYP は比較的良好な結果を与えるとされている [4-6] が、 CD_2Cl_2 では B3LYP でも振動数の逆転が起きており、この分子は振動の帰属に特に注意を要する分子である。また、今回検討した計算法の中では特に BLYP の場合にこの振動数の逆転が頻繁に現れており、 CCl_2 対称伸縮振動の振動数が CCl_2 逆対称伸縮振動よりも高く計算される場合が多かった。この計算結果は実測値とは明らかに矛盾しており、BLYP 法を用いる振動計算には注意する必要がある。このように振動の帰属に当たっては振動数だけでなく赤外強度の計算値も考慮しながら注意深く帰属を行う必要があることが分かった。

このように注意を払いながら振動の帰属を行い、対応する振動の振動数と赤外強度の計算値と実測値を比較した。 CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 の全ての振動について基底関数 33 種類と計算法 5 種類の組み合わせ、合計 165 種類で行った全ての計算の結果を示すことは不可能なので、RHF/6-31G、RHF/6-31G(d)、RHF/6-31G(d,p)、RHF/6-31G(3df,3pd)、BLYP/6-31G(3df,3pd)、B3LYP/6-31G(3df,3pd)、BPW91/6-31G(3df,3pd)、MP2/6-31G(3df,3pd)、MP2/6-311G(3df,3pd)、

MP2/D95(3df,3pd) の 10 種類の結果のみ Tables 2-4 に示す。

3.2 振動数の傾向

Tables 2-4 に示すように、振動数の計算値はほぼ実測値を再現している。本研究で用いた基底関数 33 種類と計算法 5 種類の組み合わせ、計 165 種類の各計算法について、合計 27 個の振動数の計算値/実測値の比 (以下では振動数比と略記) の平均値と標準偏差を算出した。全ての振動についての総平均は 1.015、標準偏差は 0.053 となり、振動数比はかなり一定の値に収まる。しかし、振動モードごとに振動数比の平均を求めると顕著な傾向が認められる。3 種類の分子の各 9 個の振動ごとに 165 種類の計算法について求めた振動数比の平均値と標準偏差を Table 5 に示す。

3 種類の分子に共通して、振動数の高い振動ほど振動数比も高いという傾向が認められる。分子軌道法による振動数の計算値を補正する scale factor として種々の値がこれまでに提案されている [3-6]。従来の scale factor は振動数に関わらず一定値を用いるのに対し、最近、多数の分子についての DFT 法による振動数の計算結果から、振動数と 1 次式の関係の scale factor を用いる linear scaling 法が提案された [5, 6]。我々の結果は RHF と MP2 を含む計算法全般についてこの方法と同様な傾向があることを示している。振動モードごとに振動数比をまとめると、CH 伸縮振動では 1.049-1.063、CD 伸縮振動では 1.034-1.046、CH および CD 変角振動では 1.007-1.038、 CCl_2 逆対称伸縮振動では 0.965-0.970、 CCl_2 対称伸縮振動では 0.978-0.982、 CCl_2 はさみ振動では 0.989-0.998 となり、それぞれかなり狭い範囲に収まる。特に興味深いのは塩素原子が関与する 3 個の振動の振動数比であり、この中では振動数が最も高い CCl_2 逆対称伸縮振動の振動数比が最も低く、 CCl_2 対称伸縮振動がそれに次ぎ、最も振動数が低い CCl_2 はさみ振動の振動数比が最大になった。この結果は振動数が高いほど振動数比も高い関係にあるとする上記の linear scaling 法とは逆の結果であり、興味深い。分子軌道法では調和振動の近似のもとで分子の振動数を計算するが、現実の分子の振動は非調和的であり、そのため振動数比は振動の非調和性と関係がある [3]。上記の振動数比がそれぞれの振動モードの非調和性を表しているとする興味深い。また、上記の振動数比は種々の分子振動における非調和性の解析結果と対応しているように思われる。

Table 2. Calculated vibrational frequencies (first row, cm^{-1}), ratios of calculated to experimental vibrational frequencies (second row), calculated infrared intensities (third row, km mol^{-1}) and ratios of calculated to experimental infrared intensities (fourth row) of CH_2Cl_2

No.	4	3	9	7	5	8	2	1	6
Experimental frequency	282	717	758	898	1153	1268	1467	2999	3040
intensity	0.6	8.0	95.0	1.2	0.0	26.6	0.6	6.9	0.0
RHF/6-31G	289.7	698.7	752.8	970.1	1285.2	1422.5	1599.8	3364.5	3470.5
	1.027	0.974	0.993	1.080	1.115	1.122	1.091	1.122	1.142
	1.339	23.22	160.43	1.646	0.000	64.87	0.093	3.885	0.599
	2.231	2.903	1.689	1.371	-	2.439	0.154	0.563	-
RHF/6-31G(d)	311.9	774.5	842.8	995.6	1315.4	1450.7	1619.0	3336.2	3418.6
	1.106	1.080	1.112	1.109	1.141	1.144	1.104	1.112	1.125
	0.858	21.50	154.92	0.852	0.000	73.49	0.573	12.250	0.447
	1.430	2.687	1.631	0.710	-	2.763	0.956	1.775	-
RHF/6-31G(d,p)	311.7	773.3	841.2	988.6	1303.9	1435.7	1602.8	3307.0	3391.3
	1.105	1.078	1.110	1.101	1.131	1.132	1.093	1.103	1.116
	0.874	21.67	154.50	0.854	0.000	68.10	0.328	12.100	0.403
	1.456	2.708	1.626	0.711	-	2.560	0.547	1.754	-
RHF/6-31G(3df,3pd)	307.3	768.0	833.1	981.5	1283.7	1415.3	1592.7	3277.1	3356.4
	1.090	1.071	1.099	1.093	1.113	1.116	1.086	1.093	1.104
	0.645	18.08	141.14	0.527	0.000	52.55	0.001	8.610	0.000
	1.075	2.260	1.486	0.439	-	1.976	0.001	1.248	-
BLYP/6-31G(3df,3pd)	268.3	673.2	675.6	871.5	1125.6	1244.1	1413.3	3030.0	3106.2
	0.951	0.939	0.891	0.971	0.976	0.981	0.963	1.010	1.022
	0.404	11.07	148.80	0.838	0.000	36.63	0.043	7.147	0.161
	0.673	1.384	1.566	0.698	-	1.377	0.071	1.036	-
B3LYP/6-31G(3df,3pd)	281.4	710.0	739.3	901.0	1169.3	1289.0	1459.2	3106.3	3181.9
	0.998	0.990	0.975	1.003	1.014	1.017	0.995	1.036	1.047
	0.484	11.94	137.53	0.884	0.000	37.86	0.005	6.438	0.002
	0.806	1.493	1.448	0.736	-	1.423	0.009	0.933	-
BPW91/6-31G(3df,3pd)	274.3	699.1	718.9	874.7	1132.0	1244.4	1411.6	3034.1	3109.7
	0.973	0.975	0.948	0.974	0.982	0.981	0.962	1.012	1.023
	0.441	10.56	144.92	1.122	0.000	33.29	0.030	7.032	0.032
	0.735	1.320	1.525	0.935	-	1.251	0.049	1.019	-
MP2/6-31G(3df,3pd)	295.7	749.6	808.8	924.7	1208.3	1323.1	1490.5	3173.1	3256.4
	1.049	1.045	1.067	1.030	1.048	1.043	1.016	1.058	1.071
	0.474	11.08	113.07	0.969	0.000	37.53	0.014	5.574	0.162
	0.790	1.385	1.190	0.808	-	1.411	0.023	0.808	-
MP2/6-311G(3df,3pd) ^a	296.6	749.8	806.3	929.7	1214.5	1328.0	1498.5	3159.2	3241.8
	1.052	1.046	1.064	1.035	1.053	1.047	1.021	1.053	1.066
	0.370	10.37	122.20	1.962	0.000	37.90	0.076	4.212	1.193
	0.617	1.296	1.286	1.635	-	1.425	0.127	0.610	-
MP2/D95(3df,3pd) ^b	293.9	754.7	819.2	929.3	1212.7	1326.7	1504.4	3179.1	3257.1
	1.042	1.053	1.081	1.035	1.052	1.046	1.026	1.060	1.071
	0.440	9.82	105.90	0.903	0.000	36.87	0.100	4.315	0.311
	0.734	1.227	1.115	0.753	-	1.386	0.166	0.625	-

^aThe best method for vibrational frequency calculation. See text.

^bThe best method for infrared intensity calculation. See text.

Table 3. Calculated vibrational frequencies (first row, cm^{-1}), ratios of calculated to experimental vibrational frequencies (second row), calculated infrared intensities (third row, km mol^{-1}) and ratios of calculated to experimental infrared intensities (fourth row) of CHDCl_2

No.	6	5	9	4	8	7	3	2	1
Experimental frequency	283	692	738	778	890	1223	1282	2249	3024
intensity	0.6	5.7	72.0	2.8	29.0	17.0	0.6	2.4	3.1
RHF/6-31G	288.4	681.1	739.9	835.1	976.8	1366.0	1427.3	2507.7	3421.0
	1.019	0.984	1.003	1.073	1.098	1.117	1.113	1.115	1.131
	1.368	20.57	138.37	1.937	37.18	43.89	1.181	2.526	1.993
	2.280	3.610	1.922	0.692	1.282	2.582	1.968	1.053	0.643
RHF/6-31G(d)	310.5	749.9	817.2	864.5	1011.4	1395.3	1445.0	2481.5	3380.9
	1.097	1.084	1.107	1.111	1.136	1.141	1.127	1.103	1.118
	0.878	17.20	113.34	3.430	58.58	50.92	1.383	6.284	5.731
	1.464	3.017	1.574	1.225	2.020	2.995	2.304	2.618	1.849
RHF/6-31G(d,p)	310.3	748.3	815.4	859.1	1002.9	1381.9	1430.9	2460.1	3352.0
	1.097	1.081	1.105	1.104	1.127	1.130	1.116	1.094	1.108
	0.895	17.22	112.08	3.567	58.41	47.17	1.130	6.206	5.620
	1.492	3.021	1.557	1.274	2.014	2.775	1.884	2.586	1.816
RHF/6-31G(3df,3pd)	306.0	743.4	806.9	852.5	987.9	1361.0	1421.6	2437.4	3321.4
	1.081	1.074	1.093	1.096	1.110	1.113	1.109	1.084	1.098
	0.664	14.58	102.55	2.775	50.87	36.84	0.479	4.249	3.844
	1.106	2.557	1.424	0.991	1.754	2.167	0.799	1.771	1.240
BLYP/6-31G(3df,3pd)	266.4	649.8	656.7	753.3	854.4	1193.7	1260.3	2257.7	3078.5
	0.941	0.939	0.890	0.968	0.960	0.976	0.983	1.004	1.018
	0.411	9.273	130.53	1.499	27.78	24.91	0.557	3.384	3.198
	0.684	1.627	1.813	0.536	0.958	1.465	0.928	1.410	1.032
B3LYP/6-31G(3df,3pd)	279.3	683.5	712.5	780.8	890.4	1237.4	1300.9	2313.4	3153.7
	0.987	0.988	0.965	1.004	1.000	1.012	1.015	1.029	1.043
	0.483	9.755	113.57	1.881	33.89	25.75	0.478	3.030	2.807
	0.805	1.711	1.577	0.672	1.168	1.515	0.796	1.263	0.905
BPW91/6-31G(3df,3pd)	272.2	671.5	691.6	759.1	860.3	1195.6	1258.4	2261.0	3083.0
	0.962	0.970	0.937	0.976	0.967	0.978	0.982	1.005	1.020
	0.439	8.471	121.42	1.930	32.59	22.44	0.509	3.181	3.054
	0.732	1.486	1.686	0.689	1.124	1.320	0.848	1.325	0.985
MP2/6-31G(3df,3pd)	298.2	729.5	793.5	809.5	939.2	1288.1	1338.9	2388.2	3255.4
	1.054	1.054	1.075	1.040	1.055	1.053	1.044	1.062	1.077
	0.478	7.511	75.16	2.795	45.20	25.56	0.507	2.714	2.634
	0.797	1.318	1.044	0.998	1.559	1.503	0.846	1.131	0.850
MP2/6-311G(3df,3pd) ^a	297.7	728.8	790.3	811.9	935.2	1283.7	1335.7	2349.5	3203.0
	1.052	1.053	1.071	1.044	1.051	1.050	1.042	1.045	1.059
	0.368	7.384	82.97	2.760	46.67	25.48	0.748	2.226	2.570
	0.614	1.295	1.152	0.986	1.609	1.499	1.246	0.927	0.829
MP2/D95(3df,3pd) ^b	293.2	729.2	792.1	814.4	941.0	1286.7	1355.8	2394.2	3263.5
	1.036	1.054	1.073	1.047	1.057	1.052	1.058	1.065	1.079
	0.443	7.034	68.56	2.188	45.40	26.07	0.486	2.002	2.019
	0.738	1.234	0.952	0.779	1.566	1.533	0.810	0.834	0.651

^aThe best method for vibrational frequency calculation. See text.

^bThe best method for infrared intensity calculation. See text.

Table 4. Calculated vibrational frequencies (first row, cm^{-1}), ratios of calculated to experimental vibrational frequencies (second row), calculated infrared intensities (third row, km mol^{-1}) and ratios of calculated to experimental infrared intensities (fourth row) of CD_2Cl_2

No.	4	3	7	9	5	8	2	1	6
Experimental frequency	282	687	712	727	826	957	1052	2205	2304
intensity	0.6	8.0	0.0	67.0	0.0	50.0	0.2	4.3	0.0
RHF/6-31G	287.1	672.6	762.9	731.3	913.7	1059.8	1171.6	2437.1	2586.1
	1.018	0.979	1.072	1.006	1.106	1.107	1.114	1.105	1.122
	1.389	20.533	0.005	127.610	0.000	85.900	1.267	4.567	0.008
	2.315	2.567	-	1.905	-	1.718	6.335	1.062	-
RHF/6-31G(d)	309.0	742.8	787.1	803.9	935.0	1100.9	1188.7	2420.8	2547.2
	1.096	1.081	1.106	1.106	1.132	1.150	1.130	1.098	1.106
	0.893	18.349	0.002	102.207	0.000	115.012	2.231	10.608	0.820
	1.488	2.294	-	1.525	-	2.300	11.155	2.467	-
RHF/6-31G(d,p)	308.9	741.7	781.9	802.2	927.2	1090.2	1176.9	2399.1	2526.4
	1.095	1.080	1.098	1.103	1.122	1.139	1.119	1.088	1.097
	0.911	18.563	0.002	101.428	0.000	111.266	1.885	10.484	0.778
	1.518	2.320	-	1.514	-	2.225	9.424	2.438	-
RHF/6-31G(3df,3pd)	304.6	736.9	775.7	793.9	912.3	1074.8	1169.4	2377.7	2501.9
	1.080	1.073	1.089	1.092	1.105	1.123	1.112	1.078	1.086
	0.677	15.798	0.017	93.756	0.000	93.164	0.800	7.529	0.139
	1.129	1.975	-	1.399	-	1.863	4.001	1.751	-
BLYP/6-31G(3df,3pd)	265.7	647.4	687.9	655.0	799.5	926.1	1035.2	2197.3	2319.7
	0.942	0.942	0.966	0.901	0.968	0.968	0.984	0.997	1.007
	0.422	9.700	0.011	102.489	0.000	67.887	0.648	5.746	0.333
	0.703	1.212	-	1.798	-	1.203	3.238	1.336	-
B3LYP/6-31G(3df,3pd)	278.7	681.5	711.5	710.5	830.1	966.0	1069.1	2254.5	2375.8
	0.988	0.992	0.999	0.977	1.005	1.009	1.016	1.022	1.031
	0.504	10.552	0.010	120.862	0.000	64.153	0.432	5.328	0.099
	0.840	1.319	-	1.535	-	1.358	2.162	1.239	-
BPW91/6-31G(3df,3pd)	271.6	671.2	691.6	691.6	803.7	930.6	1033.7	2201.6	2321.7
	0.963	0.977	0.971	0.951	0.973	0.972	0.983	0.998	1.008
	0.459	9.371	0.046	110.287	0.000	60.134	0.299	5.537	0.143
	0.765	1.171	-	1.646	-	1.283	1.495	1.288	-
MP2/6-31G(3df,3pd)	296.8	727.8	732.7	782.1	867.5	1015.5	1101.0	2329.4	2452.5
	1.052	1.059	1.029	1.076	1.050	1.061	1.047	1.056	1.064
	0.486	9.273	0.041	70.181	0.000	73.426	0.288	4.852	0.001
	0.810	1.159	-	1.047	-	1.469	1.441	1.128	-
MP2/6-311G(3df,3pd) ^a	296.4	726.3	735.9	779.1	865.2	1010.0	1098.1	2290.4	2414.1
	1.051	1.057	1.034	1.072	1.047	1.055	1.044	1.039	1.048
	0.376	8.844	0.253	77.540	0.000	75.358	0.182	3.742	0.360
	0.627	1.105	-	1.157	-	1.507	0.909	0.870	-
MP2/D95(3df,3pd) ^b	291.9	726.2	738.2	779.7	867.0	1018.0	1115.4	2336.9	2456.3
	1.035	1.057	1.037	1.073	1.050	1.064	1.060	1.060	1.066
	0.450	8.357	0.031	63.718	0.000	74.022	0.163	3.591	0.034
	0.751	1.045	-	0.951	-	1.480	0.813	0.835	-

^aThe best method for vibrational frequency calculation. See text.

^bThe best method for infrared intensity calculation. See text.

Table 5. Means and standard deviations of ratios of calculated to experimental vibrational frequencies and infrared intensities

CH ₂ Cl ₂					CHDCl ₂					CD ₂ Cl ₂				
No.	MF ^a	SDF ^b	MI ^c	SDI ^d	No.	MF ^a	SDF ^b	MI ^c	SDI ^d	No.	MF ^a	SDF ^b	MI ^c	SDI ^d
4	0.998	0.060	0.892	0.365	6	0.990	0.060	0.914	0.376	4	0.989	0.060	0.933	0.377
3	0.978	0.065	1.731	0.462	5	0.982	0.062	2.003	0.560	3	0.981	0.064	1.513	0.397
9	0.965	0.093	1.658	0.237	9	0.967	0.087	1.802	0.391	7	1.011	0.047	-	-
7	1.015	0.046	1.538	0.903	4	1.015	0.048	0.807	0.245	9	0.970	0.086	1.792	0.402
5	1.032	0.052	-	-	8	1.022	0.057	1.365	0.394	5	1.024	0.052	-	-
8	1.038	0.052	1.901	0.506	7	1.034	0.052	2.050	0.557	8	1.032	0.059	1.611	0.376
2	1.007	0.046	0.219	0.351	3	1.029	0.047	1.551	0.637	2	1.030	0.048	3.693	2.999
1	1.049	0.032	1.207	0.508	2	1.042	0.032	1.703	0.749	1	1.034	0.033	1.594	0.600
6	1.063	0.033	-	-	1	1.056	0.032	1.285	0.650	6	1.046	0.032	-	-

^aMeans of ratios of calculated to experimental vibrational frequencies.

^bStandard deviations of ratios of calculated to experimental vibrational frequencies.

^cMeans of ratios of calculated to experimental infrared intensities.

^dStandard deviations of ratios of calculated to experimental infrared intensities.

一方、標準偏差はどの分子でも CCl₂ 逆対称伸縮振動で最大、CCl₂ 対称伸縮振動がそれに次ぎ、CCl₂ はさみ振動がさらにそれに次ぎ、CH または CD 伸縮振動で最小、という傾向が見られる。このことは、種々の計算法のどれを用いても CH または CD 伸縮振動の振動数はばらつきが比較的小さいのに対し、塩素原子が関与する振動の振動数は計算法によってかなりばらつくことを意味する。塩素原子が関与するこれら 3 個の振動の振動数は基底関数により大きく変動し、6-31G、6-311G、D95 などの基底関数を使って計算したこれらの振動の振動数は分極関数を含む基底関数を使った場合に比べかなり低い値になる。一方、分極関数を含む基底関数を使った場合には基底関数の影響はごくわずかである。このように塩素原子が関与する振動の振動数の計算には分極関数を含む基底関数を使う必要があることが分かる。また、塩素原子が関与するこれら 3 個の振動の振動数は計算法によっても大きく変動し、Tables 2–4 に示すように RHF や MP2 に比べて DFT 法は低目の振動数を与える傾向が認められるが、この傾向は文献 [6, 12] においても指摘されている。

3.3 赤外強度の傾向

赤外強度の計算値は振動数の場合よりも実測値との差が大きい。Table 5 に示すように、合計 27 個の振動の内、赤外不活性および観測されない振動を除く 22 個の振動についての赤外強度の計算値/実測値の比 (以下では強度比と略記) の平均値は 1.534、標準偏差は 0.593 となる。上記のように、調和振動の近似の下で

計算される振動数あるいは赤外強度の計算値と、振動の非調和性が含まれている実測値との比の大半は分子振動の非調和性によるものと考えられる。したがって、上記の振動数比 1.015 は振動数に対する非調和性の影響が僅か 1.5% にすぎないことを意味する。それに対して、強度比 1.534 という結果は赤外強度に対する非調和性の影響が非常に大きいこと、およびその影響が赤外強度を減少させる方向にあることを意味している。振動数に対する非調和性の影響に関する研究は多いが、赤外強度に対する非調和性の影響に関する研究はないので、この結果を検証できる実験データはないが、興味深い結果である。赤外強度の計算値と実測値の違いのもう 1 つの原因として考えられるのが電子相関の効果である。本研究の計算結果から計算法ごとに強度比の平均値を求めると、RHF は 1.921、BLYP は 1.444、B3LYP は 1.455、BPW91 は 1.434、MP2 は 1.417 となり、電子相関が取り入れられていない RHF では計算値が実測値の 2 倍近い値になる。赤外強度を MP3 以上の電子相関補正法で計算した論文は見あたらないので、DFT 法や MP2 における強度比がほぼ 1.5 という値が振動の非調和性によるものか、電子相関によるものかどうかは不明であるが、この点も興味ある結果である。

赤外強度の場合は振動数の場合と異なり標準偏差が大きいので、振動数の場合に認められたような振動モードごとの傾向は認めにくい。Table 5 の結果から以下の 2 点が見いだされる。まず、CCl₂ はさみ振動の強度比が他の振動モードとは明確に異なって 0.9 前後の値である点である。この結果はこの振動の赤外

強度に対する振動の非調和性の影響が小さいことを意味する。この振動では振動数比も 1.0 にきわめて近いので、振動数の低いこの CCl_2 はさみ振動では振動の非調和性は非常に小さいと考えられる。2 点目は CH_2 および CD_2 はさみ振動における強度比の異常値である。 CH_2Cl_2 の 2 の強度比 0.219 は他の振動モードと比べて異常に低く、一方、 CD_2Cl_2 の 2 の強度比 3.693 は他の振動モードと比べて異常に高い。前者については我々が以前に報告した [9] ように、この振動に関してはフェルミ共鳴の影響と近傍の強い振動との重なりのために、吸収帯の形状を分離することが困難であり、赤外強度の実測値にはかなりの測定誤差がある。したがって本研究で得られた強度比 0.219 という数値は、この振動の真の (フェルミ共鳴などの影響を除いた) 赤外強度が我々の実測値 0.6 km mol^{-1} の約 1/5 であることを意味している。また、後者における強度比 3.693 という異常値についても同様の問題がある。すなわち、この振動についてもフェルミ共鳴の影響と近傍の強い振動 8 との重なりがあり [9]、我々の強度実測値 0.2 km mol^{-1} の 3 倍以上の値が真の強度であると考えられる。

3.4 計算法の影響

分子軌道法による理論計算が赤外スペクトルをどの程度まで再現するかという観点からは、振動数や赤外強度の計算値の絶対値が実測値と大きくかけ離れていても問題ではなく、重要なことは計算値と実測値の比率が一定であることである。すなわち、その比率が一定であれば比率を scale factor として計算値を補正すれば実測値が再現できることになる。

この観点から各計算法の精度を比較するために、基底関数と計算法の組み合わせについて、全振動 (赤外強度については不活性および観測できない振動は除く) についての振動数比と強度比の平均値と標準誤差を計算した。ただし、実測値には測定誤差が存在するので、この誤差に見合った重みを考慮して平均値と標準偏差を計算した。すなわち、振動数の場合は文献 [11] に記載されている振動数の不確かさのクラスによって測定誤差 $\Delta\nu$ を A: 1.0, B: 2.0, C: 4.5, D: 10.5 cm^{-1} とし、これに基づく重み w_i を

$$w_i = (1/\Delta\nu)^2$$

により計算した。一方、赤外強度の場合は強度の実測値 I とその測定誤差 ΔI に対して重み w_i は

$$w_i = (I/\Delta I)^2$$

により計算した。これらの重み w_i を用い、振動数比または強度比 x_i の平均 M と標準偏差 SD を

$$M = \sum w_i x_i / \sum w_i$$

$$SD = [\sum w_i (M - x_i)^2 / \sum w_i]^{1/2}$$

により計算した。この標準偏差を計算法の精度の目安となる計算誤差とみなした。種々の計算法の中の最適法を決めるために、この標準偏差を CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 の 3 分子について平均した。また、最適の計算法の選定に当たっては計算時間も評価基準の 1 つになるので、 CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 の 3 分子の計算時間 (CPU 時間) を平均した。このようにして求めた各計算法の標準偏差と計算時間を Table 6 に示す。この結果から計算法の影響について幾つかの傾向を見いだすことができる。

まず第 1 は振動数の計算誤差に対する基底関数の影響である。たとえば、計算法 RHF において基底関数を 6-31G、6-31G(d)、6-31G(d,p)、6-31G(3df,3pd) と変えると計算誤差は 0.0546、0.0208、0.0180、0.0151 と大幅に減少する。これに対して、同じ RHF において基底関数を 6-31G、6-31+G、6-31++G、6-311G、6-311+G、6-311++G と変えても計算誤差は 0.0546、0.0554、0.0548、0.0538、0.0498、0.0490 と変化は小さい。これは上記のように、本研究のジクロロメタンのような塩素原子を含む分子では分極関数の影響が大きいが、diffuse 関数の影響は小さいことを示している。また、電子相関の効果として RHF を MP2 に変えると計算誤差は全般的にはほぼ半減しているが、分極関数を含まない 6-31G、6-31+G、6-31++G、6-311G、6-311+G、6-311++G では RHF と MP2 とで計算誤差が減少せず、むしろ MP2 の方が若干ではあるが誤差が大きい。これは電子相関の補正の効果を引き出すためには分極関数を取り入れた基底関数を用いる必要があることを示しているが、MP2 で誤差が増えた原因は不明である。

Table 6. Average standard deviations of ratios of calculated to experimental vibrational frequencies and infrared intensities, and CPU times

	RHF			BLYP			B3LYP			BPW91			MP2		
	SDF ^a	SDI ^b	T ^c	SDF ^a	SDI ^b	T ^c	SDF ^a	SDI ^b	T ^c	SDF ^a	SDI ^b	T ^c	SDF ^a	SDI ^b	T ^c
6-31G	0.0546	0.609	0.040	0.0738	0.555	0.167	0.0612	0.523	0.115	0.0378	0.579	0.128	0.0591	0.371	0.084
6-31G(d)	0.0208	0.642	0.066	0.0418	0.397	0.201	0.0261	0.341	0.206	0.0262	0.333	0.209	0.0130	0.340	0.169
6-31G(d,p)	0.0180	0.584	0.062	0.0404	0.380	0.213	0.0241	0.319	0.204	0.0248	0.308	0.204	0.0115	0.399	0.200
6-31G(3df,3pd)	0.0151	0.431	0.735	0.0342	0.323	1.483	0.0191	0.262	1.659	0.0194	0.236	1.459	0.0101	0.264	3.498
6-31+G	0.0554	0.834	0.059	0.0770	0.650	0.165	0.0633	0.596	0.166	0.0630	0.585	0.175	0.0606	0.477	0.131
6-31+G(d)	0.0216	0.738	0.078	0.0446	0.500	0.277	0.0279	0.449	0.280	0.0281	0.396	0.286	0.0127	0.444	0.267
6-31+G(d,p)	0.0187	0.674	0.073	0.0431	0.482	0.288	0.0259	0.426	0.289	0.0265	0.374	0.279	0.0118	0.503	0.284
6-31+G(3df,3pd)	0.0151	0.432	0.943	0.0370	0.384	1.823	0.0208	0.315	2.099	0.0211	0.286	1.519	0.0097	0.292	4.651
6-31++G	0.0548	0.848	0.060	0.0767	0.636	0.177	0.0631	0.593	0.186	0.0626	0.558	0.187	0.0601	0.504	0.144
6-31++G(d)	0.0211	0.785	0.080	0.0445	0.518	0.291	0.0278	0.478	0.300	0.0278	0.406	0.300	0.0126	0.497	0.291
6-31++G(d,p)	0.0183	0.717	0.076	0.0428	0.500	0.290	0.0258	0.455	0.327	0.0264	0.384	0.296	0.0124	0.569	0.313
6-31++G(3df,3pd)	0.0150	0.431	0.977	0.0370	0.378	1.886	0.0208	0.309	2.195	0.0211	0.280	1.936	0.0096	0.292	5.122
6-311G	0.0538	0.675	0.067	0.0813	0.744	0.190	0.0667	0.627	0.193	0.0660	0.742	0.194	0.0591	0.505	0.186
6-311G(d)	0.0242	0.646	0.090	0.0477	0.621	0.304	0.0312	0.504	0.331	0.0302	0.621	0.315	0.0157	0.454	0.331
6-311G(d,p)	0.0197	0.568	0.085	0.0450	0.550	0.316	0.0278	0.437	0.329	0.0277	0.510	0.327	0.0135	0.466	0.380
6-311G(3df,3pd)	0.0171	0.427	1.351	0.0403	0.410	1.896	0.0231	0.344	2.231	0.0229	0.335	1.520	0.0093	0.309	5.355
6-311+G	0.0498	0.749	0.079	0.0774	0.549	0.259	0.0626	0.477	0.267	0.0621	0.483	0.263	0.0543	0.429	0.281
6-311+G(d)	0.0236	0.728	0.113	0.0460	0.454	0.407	0.0296	0.377	0.420	0.0287	0.387	0.422	0.0145	0.381	0.510
6-311+G(d,p)	0.0192	0.667	0.110	0.0434	0.442	0.417	0.0263	0.368	0.432	0.0262	0.345	0.429	0.0126	0.470	0.568
6-311+G(3df,3pd)	0.0167	0.440	1.715	0.0399	0.399	2.354	0.0228	0.329	2.639	0.0226	0.301	2.349	0.0095	0.300	7.317
6-311++G	0.0490	0.725	0.082	0.0768	0.561	0.277	0.0619	0.481	0.285	0.0614	0.495	0.281	0.0531	0.430	0.284
6-311++G(d)	0.0231	0.737	0.117	0.0456	0.463	0.429	0.0291	0.385	0.440	0.0281	0.393	0.441	0.0134	0.408	0.547
6-311++G(d,p)	0.0193	0.567	0.099	0.0431	0.446	0.442	0.0259	0.369	0.459	0.0260	0.344	0.453	0.0125	0.488	0.629
6-311++G(3df,3pd)	0.0166	0.441	2.483	0.0398	0.400	2.454	0.0226	0.331	2.927	0.0226	0.303	2.450	0.0095	0.306	7.782
D95	0.0585	0.872	0.057	0.0697	0.749	0.141	0.0594	0.635	0.143	0.0598	0.730	0.145	0.0588	0.937	0.117
D95(d)	0.0202	1.211	0.078	0.0348	0.544	0.229	0.0220	0.536	0.239	0.0222	0.546	0.238	0.0135	0.691	0.225
D95(3df,3pd)	0.0157	0.433	0.859	0.0339	0.328	1.575	0.0190	0.282	1.840	0.0197	0.251	1.587	0.0111	0.229	4.354
cc-pVDZ	0.0149	0.523	0.106	0.0365	0.330	0.347	0.0231	0.269	0.355	0.0243	0.248	0.353	0.0119	0.341	0.328
cc-pVTZ	0.0167	0.327	0.552	0.0423	0.355	1.998	0.0260	0.276	2.171	0.0258	0.272	2.020	0.0111	0.252	3.221
cc-pVQZ	0.0160	0.443	11.98	0.0404	0.363	12.10	0.0243	0.292	14.99	0.0243	0.273	12.23	0.0120	0.290	131.6
AUG-cc-pVDZ	0.0124	0.445	0.209	0.0392	0.374	0.770	0.0248	0.306	0.791	0.0261	0.273	0.787	0.0137	0.252	0.998
AUG-cc-pVTZ	0.0168	0.461	4.966	0.0433	0.404	6.565	0.0272	0.336	8.020	0.0268	0.309	6.764	0.0096	0.300	37.845
AUG-cc-pVQZ	0.0161	0.449	74.50	0.0407	0.391	53.57	0.0243	0.320	72.35	0.0243	0.294	58.38	0.0120	0.314	344.47

^aAverage standard deviations of ratios of calculated to experimental vibrational frequencies.

^bAverage standard deviations of ratios of calculated to experimental infrared intensities.

^cCPU times (h).

第 2 点は振動数の計算誤差に対する計算法の影響である。Table 6 の結果から各計算法における計算誤差の平均を算出すると RHF では 0.0257、BLYP では 0.0485、B3LYP では 0.0329、BPW91 では 0.0322、MP2 では 0.0213 となる。この結果から、まず本研究の場合には RHF が DFT 法より良い精度を与えることが分かる。多数の分子についての振動数の計算結果から、RHF が最も精度が悪く、MP2 がそれに次ぎ、DFT が最も良い精度であるとの報告がある [4]。彼らと我々では分子の数と種類が違うので結果の違いは当然であるが、上記のように DFT 法は塩素原子の関与する振動の振動数を低く与える傾向があり、これが誤差を大きくしている。また、MP2 は RHF より計算時間がほぼ 2 倍程度かかるのに計算精度はそれほど向上しないことが分かる。さらに、DFT 法の中ではこれまで

B3LYP が比較的良好な結果を与えられているが、本研究の結果では BPW91 も B3LYP に匹敵する誤差になった。この結果は文献 [11] に示されている B3LYP と B3PW91 が最も誤差が小さいという結果と対応している。

第 3 点は計算精度と計算時間の関係であり、全般的に基底関数や計算法の精度を上げれば、計算時間は長くなるが振動数の計算誤差は減少するという傾向が認められる。しかし、大幅な計算時間がかかる cc-pVQZ、AUG-cc-pVTZ、AUG-cc-pVQZ などの基底関数を用いた場合に必ずしも最高の計算精度が得られるとは限らない点である。Table 6 の結果において、各計算法の中で最高の計算精度が得られた基底関数は RHF では AUG-cc-pVDZ、BLYP と B3LYP では D95(3df,3pd)、BPW91 では 6-31G(3df,3pd)、MP2 では

6-311G(3pd,3df)であり、これらの基底関数の場合の計算時間は各計算法の中で最長ではない。したがって、計算精度が最高で、かつ計算時間も適切な最適な計算法が存在することが分かる。

第4点は赤外強度に関する全般的傾向として、上記の振動数に関する傾向ほど明確ではないが、ほぼ同様の傾向が認められる。この場合に特筆すべき点として、各計算法の中で基底関数6-31G(3pd,3df)とDFT法BLYP、B3LYP、BPW91の組み合わせにおいて赤外強度の計算誤差が最小となっている。振動数の再現においてはDFT法、特にB3LYPがよい結果を与えることはこれまでの研究から判明しているが、赤外強度の再現に関しては種々の計算法を比較した研究はこれまで皆無である。本研究ではジクロロメタン分子しか扱っていないので、一般の分子についてこの結論があてはまるかどうかは不明であるが、比較的計算時間の短い基底関数6-31G(3pd,3df)とDFT法BLYP、B3LYP、BPW91の組み合わせが赤外強度の計算法として最適であることは興味深く、他の多くの分子についての検討が待たれる。

3.5 最適の計算法

Table 6の結果から最適の計算法を決定することができるが、計算の目的によって最適の計算法を選定する基準が異なる。赤外スペクトルを理論計算する目的はいろいろあるが、実測の赤外スペクトルに現れている吸収帯がどの振動モードによるかを定める振動の帰属を行う場合には、振動数の計算値が実測値にできるだけ近く、計算値の絶対的な精度が高い計算法であることが要求される。このような場合は一般に少数の分子について計算を行うことが多いので計算時間はあまり問題にならない。そこで、この観点からTable 6の結果の中から標準偏差の最も小さい計算法を探すと、振動数に対しては6-311G(3df,3pd)の基底関数を用いてMP2計算を行うと標準偏差0.0093、すなわち相対誤差0.93%で実測振動数が再現できることになる。この相対誤差0.93%という数値はCH伸縮振動が現れる 3000 cm^{-1} 領域において平均 28 cm^{-1} の計算誤差を与えることを意味するので、実測の赤外吸収帯の帰属には絶対的な精度として満足できる計算法とはいえない。また、赤外強度に対してはD95(3df,3pd)の基底関数を用いてMP2計算を行うと標準偏差0.229、すなわち相対誤差22.9%で実測強度が再現できることになる。赤外強度の測定誤差は実測強度の通常10%程度なので、

強度の計算誤差22.9%も絶対的な誤差としては必ずしも満足できる値ではない。したがって、このような実測吸収帯の帰属を行う場合には、これらの計算法を用いて振動数と赤外強度を計算し、本研究で行ったように振動数だけでなく赤外強度の計算値も考慮に入れて慎重に帰属を行うことが必要であると結論できる。

以上の場合には計算値の絶対的な精度の高さが要求されるので、現状の計算法でこのような問題を解決することは難題である。しかし、分子の環境の変化などに由来する実測スペクトルの変化を解析する場合には、振動数や赤外強度の相対的な変化が問題となるので、上記ほどの精度の高さは必要ない。たとえば、孤立分子と分子錯体について振動数を分子軌道法で計算し、マトリックス単離法で観測した赤外スペクトルとの比較から、分子錯体の存在およびその構造を推定した研究がある[13–15]。このような問題の場合には振動数の絶対値は問題でなく、相対的なシフトが計算で説明できればよいので、上記の計算法で十分解決可能と考えられる。

赤外スペクトルを理論計算する3番目の目的として、緒言で記した未知化学種の同定がある。この場合には無数の化学種の中から実測の赤外スペクトルに一致する計算スペクトルを示す化学種を探索することが必要となる。スペクトルの一致は振動数や赤外強度の数値ではなくスペクトルの図形として判断するので、計算精度はあまり問題にならない。本研究で検討した計算法の中で最も近似の低い計算法は基底関数6-31Gと計算法RHFの組み合わせであるが、この場合の振動数の計算誤差5.46%はスペクトル図形の再現には十分な精度である。一方、赤外強度の計算誤差60.9%は測定誤差と比較すると満足できる精度ではない。しかし、未知化学種の赤外スペクトルを測定する場合、スペクトル中の最大ピークが通常5%程度の透過率になるようセルの厚さを調節して測定が行われるので、その絶対的な強度は問題にならない。したがって、このような目的では相対的な強度が再現できれば十分であり、この点で上記の計算誤差はこの目的には十分な計算精度である。むしろ、この場合は莫大な数の化学種について赤外スペクトルを計算する必要があるので、最大の選定基準は計算時間である。上記の計算法での計算時間は0.025時間であり、多数の化学種の赤外スペクトルを計算できる方法とはいえない。この目的には同程度の計算精度でかつ計算時間が圧倒的に短い計算法の開発が望まれる。

さらに、実測の赤外スペクトルを再現するための理

論計算には問題が山積している。第1は吸収帯の半値幅を計算できる理論が現在ないことである。分子軌道法で計算される赤外強度は実測スペクトルでは吸収帯の面積強度に対応する。現実の分子の赤外スペクトルでは一般に吸収帯の半値幅は振動により大きく異なる。したがって、実測の赤外スペクトルを再現するためには吸収帯の半値幅を理論計算する必要がある。しかし、従来の赤外スペクトルの半値幅の理論では分子は剛体として取り扱われているため、吸収帯による半値幅の違いを説明できない。第2の問題は赤外スペクトルの測定が最も多く行われる液体や固体状態のスペクトルを再現するための溶媒効果の理論が不完全なことである。我々の報告 [9] にあるように、ジクロロメタン分子は水素結合のような強い分子間相互作用をすることは考えられないが、気体と液体の赤外スペクトルには大きな変化が観測される。このような溶媒効果を説明する理論として古典的な誘電体モデルがあり、それに基づいて振動数や赤外強度の溶媒効果の計算法として、Onsager Reaction Field Model、Self Consistent Isodensity Polarized Continuum Model などが開発され、GAUSSIAN プログラムに組み込まれている [3]。しかし、これらの理論モデルにおいても分子の内部振動が考慮されていないため、ジクロロメタンで観測される吸収帯による溶媒効果の違いが説明できない。第3は実測の赤外スペクトルには倍音や結合音がかなりの強度で現れたり、また、上記のように、フェルミ共鳴の影響により赤外強度が理論値から大きく変動することが多い。しかし、これら倍音、結合音、フェルミ共鳴を含めて赤外スペクトルを再現するための理論が不完全である。第4は、未知化学種の同定においては実測の赤外スペクトルを与えるような候補分子について赤外スペクトルを理論計算する必要があるが、現状では無数の化学種の中から候補分子を探索する方法がないことである。このような諸々の問題を考えると、緒言で記したような理論的方法によって赤外スペクトルから未知化学種を同定することは現状ではきわめて困難であると結論できる。

4 結論

振動スペクトルの理論的解析法として非経験的分子軌道法がどの程度実測スペクトルを再現できるかを検証するために、ジクロロメタンの3種類の分子 CH_2Cl_2 、 CHDCl_2 、 CD_2Cl_2 の各9個の振動について

GAUSSIAN94 プログラムを用いて振動数と赤外強度を計算した。6-31G から AUG-cc-pVQZ に至る33種類の基底関数と、RHF、B3LYP、BLYP、BPW91、MP2(Full) の5種類の計算法、合計165種類の計算法の中から気相分子の振動数と赤外強度の実測値を最もよく再現する計算法を探索した。その結果、計算値に対して scale factor を用い、振動数については MP2/6-311G(3df,3pd) を用いれば相対誤差 0.93% で実測値が再現できること、赤外強度については MP2/D95(3df,3pd) を用いれば相対誤差 22.9% で実測値が再現できることが分かった。しかし、これらの理論計算にもとづいて赤外スペクトルを解析するには現状では課題が山積していることが分かった。

参考文献

- [1] N. B. Colthup, *J. Opt. Soc. Am.*, **40**, 397 (1950).
- [2] K. Tanabe, T. Matsumoto, T. Tamura, J. Hiraishi, S. Saeki, M. Arima, C. Ono, S. Itoh, H. Uesaka, Y. Tatsugi, K. Yatsunami, T. Inaba, M. Mitsunashi, S. Kohara, H. Masago, F. Kaneuchi, C. Jin, S. Ono, *Appl. Spectrosc.*, **55**, 1394 (2001).
- [3] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd Ed., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (1996), 64.
- [4] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996).
- [5] S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 363 (2000).
- [6] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 477 (2000).
- [7] C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6937 (1987).
- [8] G. L. Fox, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **92**, 4351 (1990).
- [9] S. Saeki, K. Tanabe, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 1325 (1969).
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski,

- J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *GAUSSIAN 94 Revision D.4*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1994).
- [11] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume I, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (US)*, **39** (1972).
- [12] N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *J. Photochem. Photobiol., A*, **146**, 49 (2001).
- [13] E. D. Jemmis, K. T. Giju, K. Sundrarajan, K. Sankaran, V. Vidya, K. S. Viswanathan, J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.*, **510**, 59 (1999).
- [14] S. Kudoh, K. Onoda, M. Takayanagi, M. Nakata, *J. Mol. Struct.*, **524**, 524 (2000).
- [15] F. Ito, T. Nakanaga, Y. Futami, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 185 (2001).

Prediction of Vibrational Spectra by Computational Chemistry –*Ab initio* Molecular Orbital Calculation of Vibrational Frequencies and Infrared Intensities of Gas Phase Dichloromethane Molecules CH₂Cl₂, CHDCl₂ and CD₂Cl₂–

Kazutoshi TANABE^{a*}, Takatoshi MATSUMOTO^b and Seiji TSUZUKI^a

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology
1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

^bIMRAM, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

*e-mail: k-tanabe@aist.go.jp

Vibrational frequencies and infrared intensities of dichloromethane molecules CH₂Cl₂, CHDCl₂, CD₂Cl₂ in the gas phase have been calculated using the *ab initio* molecular orbital method with many combinations of basis set functions and electron correlation correction methods, and compared with experimental values. The dependence of calculated frequencies and intensities on basis set function and electron correlation correction method was made clear, and as a recommended combination of basis set function and electron correlation correction method, MP2/6-311G(3df,3pd) was proposed and gave an average error of 0.93% for vibrational frequency calculation, and MP2/D95(3df,3pd) was proposed to give an average error of 22.9% for infrared intensity calculation. However, there are numerous difficulties in the theoretical analysis of vibrational spectra when using computational chemistry methods.

Keywords: Vibrational spectra, Molecular orbital methods, Vibrational frequencies, Infrared intensities, Dichloromethane