

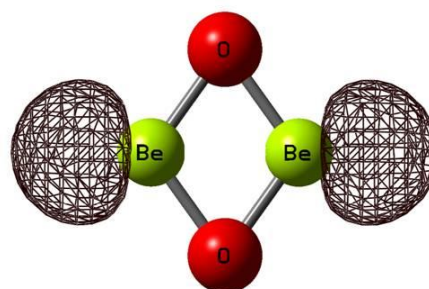
高精度量子化学計算による菱形 Be_2O_2 と希ガスの結合(横浜国大院・工¹、埼玉大院・理²)○小林 孝徳¹、河野 雄次¹、高柳 敏幸²、關 金一¹、上田 一義¹

【序】

希ガスが化学結合を起こしにくいことはよく知られているが、まったく結合を起こさないわけではない。1962年、Bartlettによってキセノン化合物が合成、同定されて以来、アルゴンからラドンまでの希ガス化合物は相当数発見されてきた。ヘリウムとネオンの化合物はいまだ発見されていないが、実験理論の双方から、様々な研究者によって希ガス化合物について研究されている。

希ガス化合物の結合形態の一つとして、Rg-Yの形態がある。すなわち、電子親和力の大きい分子YのLUMOが希ガスの電子を歪ませることによって、希ガスが誘起双極子を持つようになる。この希ガスの誘起双極子と分子Yの双極子による静電相互作用によって結合が生じるというものである。この形態の代表例としてはBeOやCuFなどによる希ガス化合物がある^{[1],[2]}。量子化学計算によると、その結合エネルギーはヘリウムとのものであっても4~6 kcal mol⁻¹と、ファンデルワールス結合のそれと比べてはるかに大きく、水素結合並みの結合エネルギーであることが予想されている。

菱形 Be_2O_2 は電子親和力が約1eVと計算されている^[3]。またそのLUMOは、図1に示す通り、Be-Be軸の両方向に広がっている。このことから2つの希ガス原子を取り込むことができる候補である。これを踏まえて、菱形 Be_2O_2 と、ヘリウムからキセノンまでの5種類の希ガスの結合エネルギーを、高精度量子化学計算で見積もるなど、 Be_2O_2 による希ガス化合物の可能性について検証した^[4]。

図1 Be_2O_2 のLUMO

【結合エネルギーと結合形態】

構造最適化はCCSD(T)のレベルで行った。基底関数は、ベリリウムはcc-pVnZ (n = D, T, Q)を、キセノンは擬ポテンシャル関数ECP28MDFを用いたaug-cc-pVnZ-PPを、その他の原子はaug-cc-pVnZを用いた。以下VnZと略記する。結合エネルギーは、n = D, T, Qの結果から、完全基底限界の外挿値(CBS)を見積もった。振動数計算を行い、すべてのモードで虚数振動数が計算されなかったことを確認した。構造最適化と振動数計算はMolpro 2006.1を用いた。

表1 結合エネルギー / kcal mol⁻¹

	Rg- Be_2O_2	Rg- Be_2O_2 -Rg	Rg-BeO
He	1.20	2.10	5.51
Ne	2.10	3.90	5.21
Ar	5.53	9.94	12.12
Kr	6.43	11.51	14.07
Xe	7.64	13.63	16.50

Rg- Be_2O_2 -Rgの結合エネルギーは、2つの希ガス結合エネルギーの合計

またAtoms in molecules (AIM)やNatural Population Analysis (NPA)による解析も行った。

この解析においては、CCSD(T)/VTZ レベルでの最適化構造を使用し、CCSD/VTZ で計算した。プログラムは Gaussian 09 (A02)、NBO5.9、AIM2000 を用いた。

CCSD(T)/CBS レベルによる Be_2O_2 と希ガスの結合エネルギーを表 1 にまとめた。比較のため、同レベルによる希ガスと BeO の結合エネルギーも載せた。 Be_2O_2 と希ガスの結合エネルギーは希ガスの原子番号順に並んだ。これは希ガスの分極率などから予想される結果ではある。しかしこの傾向は、例えば BeO や CuF などのそれとは異なる。この表にもある通り、 BeO と希ガスの結合エネルギーは、ネオンとのものが一番小さく、ヘリウム、アルゴン…と続く。当日は、この結合エネルギーの順番について説明する予定である。

【束縛状態計算】

菱形 Be_2O_2 とヘリウムとの結合エネルギーは $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と、水素結合並みのエネルギーと計算されたが、共有結合などと比べると圧倒的に弱い。このことから、その束縛状態エネルギーはポテンシャルの非調和性が強く影響するものと思われる。また、ヘリウムは水素に続き軽い原子なので、不確定性による核の量子効果が強く現れる。電子エネルギー計算では確かに安定状態として計算されたが、束縛状態を計算することは価値のあることである。精密計算によって、ヘリウム Be_2O_2 間のポテンシャルエネルギー曲面を計算し、この曲面上での束縛状態計算を行った。ポテンシャルエネルギー曲面の計算は CCSD(T)/VQZ レベルを用いた。

束縛状態計算による結果の概略図が図 2 である。図内の (100) は、 $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ 間の振動量子数を表す。左からそれぞれ、伸縮振動、面内変角振動、面外変角振動の振動量子数を表す。 $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ の間では、解離までいくつかの束縛状態が存在することが分かった。これは $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ が束縛状態を作る、言い換えれば結合することを意味する。振動基底状態と各モードの第一振動励起状態の差をとると、伸縮、面内、面外で、それぞれ 108 、 95 、 50 cm^{-1} と計算された。これは調和振動子近似による計算値 223 、 157 、 115 cm^{-1} と比較して小さくなっている。

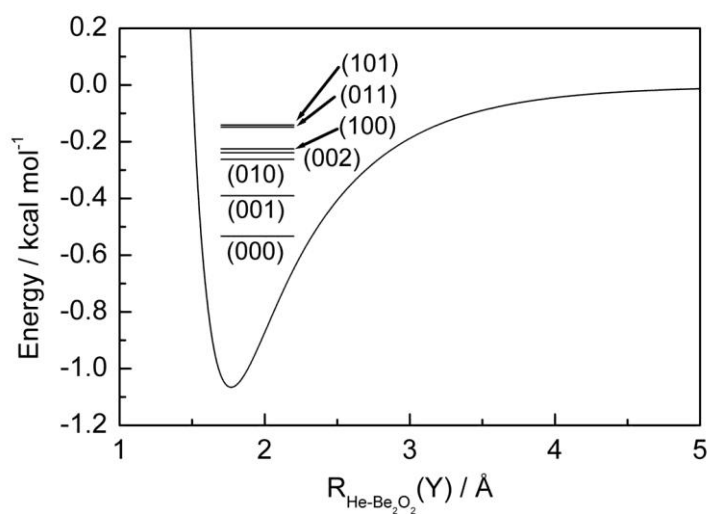


図 2 $\text{He-Be}_2\text{O}_2$ 束縛状態の概略図

【参考文献】

- [1] T. Takayanagi et.al., Chem. Phys. Lett. **454** (2008) 1.
- [2] C. J. Evans et.al., J. Phys. Chem. A **114** (2010) 4446.
- [3] M. Gutowski et.al., Chem. Phys. Lett. **303** (1999) 65.
- [4] T. Kobayashi et.al., Chem. Phys. Lett. **498** (2010) 235.