

## 4P122

希ガスマトリックス中における振動分光シミュレーション: XeBeO への適用

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>)

○新見 佳祐<sup>1</sup>, 中山 哲<sup>2</sup>, 小野 ゆり子<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

【背景】 不安定分子種の分光定数を測定する手段として、希ガスの不活性な性質を利用した「希ガスマトリックス単離法」が広く利用されている。この手法では「希ガスの影響は無視できる」と仮定されているが、近年、対象分子種に対して希ガス原子が特異的に結合を形成する例がいくつか報告されており、この場合にはマトリックス単離法による分光データを見直す必要が生じてきている。分子種に希ガス原子が結合した希ガス化合物（複合体）の高精度 *ab initio* 電子状態計算に基づく分光定数の決定は数多くなされているが、周囲のマトリックスの影響も考慮した、より実在に近い環境での計算報告例はほとんどない。

BeO は、希ガス原子(Rg = Ar, Kr, Xe)と強く結合することが以前より報告されており、化合物生成により BeO の伸縮振動スペクトルは大きくブルーシフトする。Veldcamp と Frenking は、BeO の電荷が大きく偏っていることにより、希ガス化合物が生成することを *ab initio* 計算により示し、XeBeO の場合、BeO の振動数が約 110cm<sup>-1</sup>ブルーシフトすることを示した[1]。しかし、このシフト量は、実際の Xe マトリックス中で観測されるシフト量 25cm<sup>-1</sup>に対してかなり大きい(表 1)。この差異は、振動数シフトが希ガス化合物生成のみによるものではなく、周囲のマトリックスの影響が無視できないことを示唆している。

そこで本研究では、モンテカルロシミュレーションにより、Xe または Ar マトリックス中の BeO の振動数を計算し、周囲のマトリックスの影響を議論する。シミュレーションに必要なポテンシャルは、*ab initio* 電子状態計算を用いて決定する。

表 1: 希ガスマトリックス中の Rg-BeO の BeO 伸縮運動に対する振動数。実験値[2][3]。

	BeO	ArBeO	KrBeO	XeBeO
gas phase	1464	—	—	—
in Ar matrix	—	1526	1522	1517
in Kr matrix	—	—	1512	—
In Xe matrix	—	—	—	1498

【計算方法】 分子種の振動を量子的に扱い、周囲の希ガス原子を古典的に扱うために、次のような hybrid quantum-classical Hamiltonian を定義し、モンテカルロシミュレーションを行う。

$$H = \sum_{i=1}^{N_q} \frac{1}{2} \hat{p}_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(i)} + V_{\text{qm}}(\hat{\mathbf{q}}) + \sum_{i=1}^N V_{\text{qm-Rg}}(\hat{\mathbf{q}}, \mathbf{R}^{(i)}) + \sum_{i<j}^N V_{\text{Rg-Rg}}(|\mathbf{R}^{(i)} - \mathbf{R}^{(j)}|) \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{p}$  は分子種の基準座標と運動量、 $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{P}$  は希ガス原子の座標と運動量である。BeO は Be 側に一つの希ガス原子(Rg = Ar, Xe)と特異的に強く結合するため、RgBeO の分子内振動を quantum part とした。RgBeO のポテンシャル、RgBeO と希ガス原子間(RgBeO-Rg)、希ガス原子間(Rg-Rg)の相互作用ポテンシャルは CCSD(T)法による *ab initio* 計算で算出し、ポテンシャル関数を作成した。基底関数は、Be に対しては cc-pCVQZ、O と Ar に対しては aug-cc-pVQZ、Xe に対しては Stuttgart RLC ECP を用いた。また、Ar を含む計算には、counterpoise 法による BSSE 補正を行った。

(1)式の量子自由度を含む項( $\mathbf{p}, \mathbf{q}$ )については、BeO, RgBe の伸縮振動に対応する基準座標を用いた PO-DVR(Potential Optimized Discrete Variable Representation)法により、マトリックス環境下での振動エネルギー準位を求めた。(1)式のエネルギーを用いたモンテカルロシミュレーションを行い、振動スペクトルを求めた。

【結果】 BeO と RgBeO の *ab initio* 計算による気相中の結合距離、振動数の計算結果を表 2 に示す。BeO が Xe または Ar と結合を形成することにより、振動数はそれぞれ 78 cm<sup>-1</sup> と 81

$\text{cm}^{-1}$ ブルーシフトした。 $\text{Be-O}$ 間の結合距離は、希ガス化合物を形成しても変化はなかった。図1に  $T=10, 30\text{ K}$ における  $\text{XeBeO-Xe}_N$ と  $\text{XeBeO-Ar}_N$ に対するモンテカルロシミュレーションの結果を示す。希ガス原子数に対して振動数は単調に減少しており、 $\text{XeBeO-Xe}_N$ ,  $\text{XeBeO-Ar}_N$ において、それぞれ  $N=1000, 200$ で振動数の変化は収束している。エラーバーはスペクトルの FWHM を示しており、温度が高いほどスペクトル幅が広がっている。また、 $T=30\text{ K}$ での振動数は、 $T=10\text{ K}$ に比べて全体的に  $5\text{cm}^{-1}$ 程高くなっている。これは、熱揺らぎにより、 $\text{XeBeO}$ と希ガス原子間との相互作用が弱められていることによる。実験条件に近い  $10\text{ K}$ では、 $\text{XeBeO-Xe}_{1000}$ ,  $\text{XeBeO-Ar}_{1000}$ に対しては、気相中の  $\text{XeBeO}$ からそれぞれ  $31\text{cm}^{-1}$ ,  $8\text{cm}^{-1}$ レッドシフトしている。

図中の PBC は周期境界条件下での計算結果を示している。Ar マトリックス中での結果は、 $\text{XeBeO-Ar}_N$ の結果を希ガス原子数に対してほぼ外挿した結果となっているが、Xe マトリックス中での結果は、 $\text{XeBeO-Xe}_{1000}$ の振動数よりも高い値となっている。PBC の計算は、固体 Xe の fcc 構造から中心の Xe 2 原子を  $\text{XeBeO}$  に置換してから計算を始めており、モンテカルロ計算によっても、 $\text{XeBeO}$  周辺の結晶構造は保たれている。一方、 $\text{XeBeO-Xe}_{1000}$ の  $\text{XeBeO}$  周辺の Xe の構造はアモルファス状になっており、この違いが振動数の結果として現れている。

以上の結果より、 $\text{BeO}$  は希ガス化合物生成により振動数はブルーシフトするが、周囲の希ガスマトリックスの効果を取り入れると、逆に  $\text{RgBeO}$  の振動数からレッドシフトすることがわかった。特に Xe マトリックス中では、希ガスマトリックスによる振動数シフトは、希ガス化合物生成による振動数シフトのほぼ半分となっている。 $\text{BeO}$ からの振動数シフトは、Xe, Ar マトリックス中でのそれぞれの実験結果と良い一致を示した (表 3)。

結果の詳細、 $\text{ArBeO}$ の結果については当日報告する。

表 2: 気相中での  $\text{BeO}$ ,  $\text{XeBeO}$ ,  $\text{ArBeO}$  の結合距離と振動数。

	$r_e(\text{Be-O}) (\text{\AA})$	$r_e(\text{Xe(Ar)-Be}) (\text{\AA})$	frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{BeO}$	1.333	—	1459
$\text{XeBeO}$	1.333	2.350	1537
$\text{ArBeO}$	1.331	2.068	—
$\text{BeO (exp.)}$	1.331	—	1464

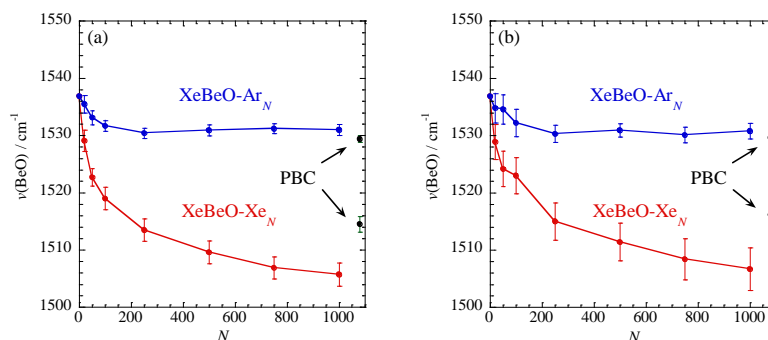


図 1:  $\text{XeBeO-Rg}_N$ 中の  $\text{BeO}$  の振動数。(a)  $10\text{ K}$  (b)  $30\text{ K}$ 。

表 3:  $\text{XeBeO-Rg}_N$ 中の  $\text{BeO}$  の振動数。カッコ内は  $\text{BeO (gas)}$ からの振動数シフト。単位は  $\text{cm}^{-1}$ 。

	This work	exp.
$\text{BeO (gas)}$	1459	1464
$\text{XeBeO (gas)}$	1537 (+78)	—
$\text{XeBeO (in Xe matrix, } N=1000)$	1506 (+47)	1498 (+34)
$\text{XeBeO (in Ar matrix, } N=1000)$	1529 (+70)	1517 (+53)

[1] A. Veldkamp and G. Frenking, Chem. Phys. Lett. **226**, 11 (1994).

[2] C. A. Thompson and L. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **116**, 423 (1994).

[3] C. A. Thompson and L. Andrews, J. Chem. Phys. **100**, 8689 (1994).