

4A04

マトリックス単離振動分光の第一原理シミュレーション：HXeCl, XeBeO への適用

(北大院総合化学*, 北大院理**) ○新見 佳祐*, 中山 哲**, 小野 ゆり子**, 武次 徹也**

First-principle simulations for matrix-isolation vibrational spectra of noble gas compounds: applications to HXeCl and XeBeO

(Hokkaido Univ.) ○Keisuke Niimi, Akira Nakayama, Yuriko Ono, and Tetsuya Taketsugu

【緒言】不安定分子種の分光定数を測定する手段として用いられる「希ガスマトリックス単離法」は、マトリックス媒体が測定分子の状態に影響を及ぼさないことが前提となっているが、希ガスの種類を変えると振動数が大きくシフトする例が幾つか報告されている。たとえば BeO は希ガス原子 Xe(Ar) と特異的に強く結合し、希ガス化合物 Xe(Ar)BeO を形成する。量子化学計算によると[1]、Be-O の伸縮振動数は希ガス化合物形成により XeBeO では 78 cm^{-1} 、ArBeO では 80 cm^{-1} ブルーシフトするが、マトリックス分光実験[2]ではこのシフト量は XeBeO で 34 cm^{-1} (Xe マトリックス)、ArBeO で 62 cm^{-1} (Ar マトリックス) となり計算値との間にずれが見られる。このずれは、希ガス化合物を取り巻く周囲のマトリックス環境によるものと考えられる。また、分子内で電荷分離している HXeCl は大きな双極子モーメントを持ち、希ガス環境の影響を受けやすい。希ガス元素の分極率は $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ne}$ の順で大きく、HXeCl と希ガスの相互作用の大きさも同じ順序である。しかし、実験で観測された HXeCl の H-Xe 伸縮振動数の大きさは $\text{Kr} > \text{Xe} > \text{Ne}$ マトリックスの順となり[3-4]、相互作用の順序とは一致せず、その要因はよく分かっていない。振動スペクトルへのマトリックス効果を分子レベルで理解するためには、周囲のマトリックス環境を露わに考慮するという視点に立った理論研究が不可欠である。そこで、本研究ではマトリックス単離振動スペクトルを第一原理計算に基づきシミュレートする計算手法を開発し、希ガスマトリックス中の希ガス化合物の振動スペクトルへと適用して、マトリックス効果を詳細に議論した。具体的には、希ガス化合物 HXeCl, Xe(Ar)BeO を対象とし、モンテカルロシミュレーションにより実在する希ガス環境を再現し、マトリックスが対象分子の振動数に与える効果について定量的に考察した。

【計算方法】分子振動自由度を量子力学的に扱い、周囲の希ガス原子の相互作用を古典力学的に扱うため、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。

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

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。希ガス化合物内の分子振動を量子自由度とし、上式で必要となるポテンシャルは、すべて CCSD(T) 法による *ab initio* 計算の結果を解析関数に fitting して求めた。Xe(Ar)BeO の計算に用いた基底関数は、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、HXeCl の計算については、H と Cl に対しては cc-pVQZ、Ne, Ar に対しては aug-cc-pVQZ、Kr と Xe に対しては aug-cc-pVQZ-pp を用いた。量子自由度を含む項については、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。測定対象の振動数に対応する振動モード (Xe(Ar)BeO の場合は、Be-O 伸縮、HXeCl の場合は H-Xe 伸縮) に加え、非調和カップリングを同時に考慮するため Multi-Dimensional DVR 計算を行った。Xe(Ar)BeO の場合は Xe(Ar)-Be 伸縮振動モードからの寄与を考慮した 2D-DVR を、HXeCl の場合は 2つの HXeCl 変角振動モードからの寄与を考慮した 3D-DVR を行い、得られたエネルギーを用いたモンテカルロシミュレーションにより、振動スペクトルを得た。

【結果】 BeO と Xe(Ar)BeO の *ab initio* 計算による気相中の結合距離、振動数の結果を表 1 に示す。振動数は BeO に対しては 1D-DVR、Xe(Ar)BeO に対しては 2D-DVR で得られた値を用いた。BeO が Xe または Ar と結合を形成することにより、振動数は 78 cm^{-1} と 80 cm^{-1} ブルーシフトした。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。次に BeO 固体 Xe(Ar)中の Xe(Ar)BeO に対してモンテカルロ計算を行ったところ、振動数は気相中の値から Xe で 21 cm^{-1} 、Ar で 8 cm^{-1} 程レッドシフトした値となり、化合物形成によるブルーシフトを考慮すると BeO からはそれぞれ $57, 72\text{ cm}^{-1}$ のシフトとなって、実験値の $34\text{ cm}^{-1}, 62\text{ cm}^{-1}$ とそれぞれ良い一致を示した(図 1 参照)。

HXeCl の *ab initio* 計算による気相中の結合距離、振動数の結果を表 2 に示す。振動数は 1D-DVR で計算した。希ガスマトリックス環境下での HXeCl の H-Xe 伸縮振動の振動数シフトを求めたところ、気相中と比べて Ne, Kr, Xe マトリックス中ではそれぞれ $52, 111, 83\text{ cm}^{-1}$ ブルーシフトした (図 2 参照)。実験からはマトリックス中における測定値しか報告されていないため、気相中からのシフト量を直接比較できないが、Ne マトリックスを基準とした相対値は Kr, Xe マトリックスでそれぞれ 52 cm^{-1} と 37 cm^{-1} であり、これは計算で得られた 59 cm^{-1} と 31 cm^{-1} と非常に良い一致を示す。本研究により、マトリックス中の特異な振動数シフトを再現することに成功した。希ガスマトリックスは、対象とする分子の性質により、振動数に与える影響が異なることが明らかになった。結果の詳細については当日報告する。

表 1: 気相中の BeO, XeBeO, 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 (cm^{-1})
BeO	1.333	—	1459
XeBeO	1.333	2.350	1537
ArBeO	1.333	2.086	—
BeO(exp.)	1.331	—	1464

表 2: 気相中の HXeCl の結合距離と振動数。

	$r_e(\text{H-Xe}) (\text{\AA})$	$r_e(\text{Xe-Cl}) (\text{\AA})$	Frequency (cm^{-1})
HXeCl	1.703	2.615	1642

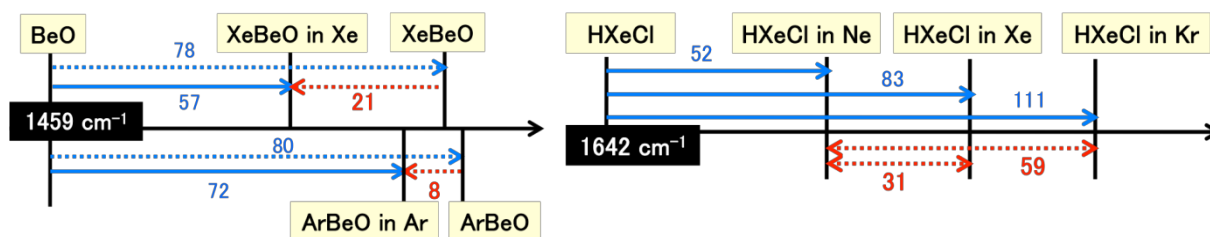


図 1: マトリックス中の XeBeO と ArBeO の振動数シフト(cm^{-1})。

図 2: マトリックス中の HXeCl の振動数シフト(cm^{-1})。

【参考文献】

- [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); *J. Chem. Phys.* **100**, 8689 (1994).
- [3] M. Pettersson, J. Lundell, and M. Räsänen, *J. Chem. Phys.* **102**, 6423 (1995).
- [4] M. Lorenz, M. Räsänen, and V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3770 (2000).
- [5] A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **136**, 054506 (2012).