

# 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

○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>

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

niimi@mail.sci.hokudai.ac.jp

**【緒言】** 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。通常、希ガス原子が分光測定結果に及ぼす影響は無視できるほど小さいとされているが、希ガス原子が特異的に結合を形成する希ガス化合物の分光測定では、希ガス原子の結合による振動数シフトのみならず、周囲の希ガスマトリックス環境が振動数に影響を与えているという報告がなされている。一つの例として、希ガス化合物 HXeCl の振動分光測定が挙げられる。分子内で大きく電荷分離している HXeCl は、強い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。希ガスは Xe>Kr>Ne の順で分極率が大きく、HXeCl と希ガス原子間の相互作用の大きさも同じ順序となる。しかし、実験で観測された H-Xe 伸縮の振動数は Kr>Xe>Ne マトリックスの順となり[1-2]、この原因を相互作用の観点から説明することは難しい。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、実在する希ガス環境を再現し、HXeCl の振動数に与える影響について定量的に考察する。また、希ガスマトリックス効果が顕著に現れる希ガス化合物 Xe(Ar)BeO に対しても、同様のシミュレーション手法を適用する。異なるタイプの希ガス化合物の振動数を算出し、希ガスマトリックスが対象分子に及ぼす効果に対して系統的な議論を行う。

**【計算方法】** 分子振動を量子力学的に扱い、周囲の希ガス原子を古典力学的に扱うため、次のような hybrid quantum-classical Hamiltonian を定義する。

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

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 CCSD(T) 計算によるエネルギー値を解析関数に fitting して求めた。量子自由度については、基準座標を用いた PO-DVR 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。上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、振動スペクトルを得た。

**【結果】** シミュレーションにより、希ガスマトリックス環境下での 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 cm<sup>-1</sup>, 111 cm<sup>-1</sup>, 83 cm<sup>-1</sup> ブルーシフトした (図 1 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

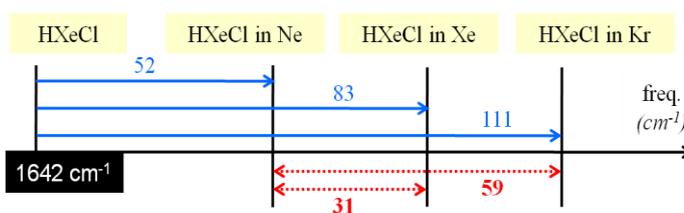


図 1: HXeCl の振動数シフト

ため、気相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<sup>-1</sup> と 37 cm<sup>-1</sup> であり、これは計算で得られた 59 cm<sup>-1</sup>, 31 cm<sup>-1</sup> 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。HXeCl では振動数はブルーシフトするが、同様にシミュレーションを行った別の希ガス化合物 Xe(Ar)BeO では Be-O 伸縮の振動数がレッドシフトすることが明らかになっており[3]、希ガス原子を露わに取り扱うシミュレーションが振動数シフトの定量的議論に不可欠であることを示した。結果の詳細については当日報告する。

## 【参考文献】

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