

機関番号：10101

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750002

研究課題名 (和文) 消えたキセノンの謎の解明に向けた量子化学計算によるアプローチ

研究課題名 (英文) Quantum chemical calculation approach for the elucidation of the the "Missing Xenon Problem"

研究代表者

小野 ゆり子 (ONO YURIKO)

北海道大学・大学院理学研究院・博士研究員

研究者番号：30507190

研究成果の概要 (和文) : 鉍物等の組成を参考に、地殻に含まれると推定される化合物と希ガスとの相互作用エネルギーを評価するため、スクリーニングの為にプログラムを作成し、DFT 計算を用いて数百種類の希ガス化合物の計算を行った。地殻の主要な成分であるケイ素とは化合物を作らず、比較的希少な成分である後期遷移金属元素を含む化合物とは安定な結合を生成することが示された。

研究成果の概要 (英文) : To evaluate the interaction energy with the xenon atom and the compounds which is contained in the crust, the screening program has developed. Ab initio and DFT electronic structure calculations were carried out to determine the equilibrium structures and harmonic frequencies for the several hundreds of Earth's constituents molecule to determine the interaction with noble gas atom. Xenon does not make a compound with silicon that is a major component of the crust. It has been shown that xenon atom generate a stable bond with a transition metal element which is relatively rare in the crust.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011 年度	1,000,000	30,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	690,000	4,160,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：希ガス化合物、量子化学、消えたキセノンの謎、遷移金属、DFT、地球内部物質

1. 研究開始当初の背景

地球大気中に存在するキセノンは隕石中の Ar や Kr 存在度から予測される量の約 10% しか観測されず、「消えたキセノンの謎」として長年議論の的となっている。このキセノンの欠乏については未だ合理的な説明はされていない。1998 年には地球内部物性の研究と関連した高圧実験よりキセノンが約 8

GPa で高密度な固体へと変化しコアの中へ沈んでいくモデルが提案されたが、キセノンの存在度の低さを考慮するとこの結晶化モデルには疑問が残る。また希ガスの地殻構成成分 (SiO₂, MgSiO₃ 等) への高圧環境下での溶解度測定実験も行われているが、大気中の不足分に相当する量の希ガスの溶解は確認されていない。

一方、分子分光分野においては近年様々な形態の希ガス化合物が発見され、希ガスを含む分子の研究は急速な進歩を遂げている。既に安定な化合物が報告されていたキセノンやクリプトンに限らず、より軽いアルゴンでも様々な種類の分子を生成することが発見され、 $H-Ar-F$ 分子に代表されるような水素原子と希ガス原子との間の直接的結合なども確認されている。未知の結合に関してはスペクトル同定が難しいので、新規希ガス化合物の発見では量子化学計算が非常に重要な役割を果たしている。量子化学計算は、分子理論の進展、計算機の著しい発展、汎用的プログラムの普及により、ここ 10 年ほどの間に計算対象の幅を急速に広げている。現在では研究室単位で購入可能なレベルのワークステーションがあれば重元素を含む多原子分子の精密な分光定数の算出が可能である。最近申請者は、 Ar マトリックス単離赤外分光法によるニッケルモノカルボニル ($NiCO$) の振動数と理論計算による振動数の明らかな不一致に着目し、量子化学計算を用いた精密分光定数の算出をおこなった。その結果、 Ar が遷移金属モノカルボニルと通常の 10 倍の強さの van der Waals 結合を形成し、 $Ni-C-O$ 変角振動数が約 10%シフトすることにより不一致が解消されることを確認した。遷移金属原子はカルボニル等の配位子と結合することにより活性化され、安定閉殻構造である希ガス原子と反応して結合を生成する。この一見奇異な現象は、他の遷移金属元素や配位子でも成り立つ可能性がある。申請者の研究をきっかけとして、これまで化学結合を生成しないと考えられていた He 、 Ne 等の軽希ガスにおいても化合物を生成する可能性が量子化学計算により指摘されている。希ガス元素は、従来の化学結合論における常識を越えた多様な形態の化合物を生成する可能性のあることが明らかにされつつある。

2. 研究の目的

本研究においては、地球化学分野で長年議論されてきた「消えたキセノンの謎」に対し、量子化学的アプローチによる解明を試みる。高精度量子化学計算により、希ガスと地殻構成成分からなる希ガス錯体の安定性の予測を行い、希ガス元素が地球深部に化合物として貯蔵されている可能性について理論的に検討する。地球内部には様々な遷移金属が含まれており、希ガス元素と反応する遷移金属を含む活性分子サイトが数多く存在する可能性がある。申請者は、キセノンが他の物質と化合物を生成し、地球内部に蓄積されている可能性が充分にあると予想している。更に、地球形成時に捕獲された始原的なヘリウム、及び微量量ではあるがネオン、アルゴン、クリプトンが現在も火成活動などを通じて地

表に放出されている事実からも、地球深層部にはヘリウムより重く拡散速度の遅い全ての種類の希ガスが化合物として存在することも予想される。本申請課題においては、固体地球を構成する主要成分及び遷移金属元素を含む分子とキセノンのみならず全ての希ガス元素から構成される錯体分子をモデルとして高精度量子化学計算を行い、希ガスとの反応機構及び安定化経路を探索することにより、希ガスが地球深部に化合物として貯蔵されている可能性について検討する。

3. 研究の方法

地殻成分及び地殻に含まれる遷移金属化合物と希ガス原子から構成される希ガス錯体を想定し、量子化学計算により構造、結合エネルギー、振動数を算出して、地球内部に希ガスが希ガス錯体の形で蓄積されている可能性を理論的に検討する。まず、比較的コストな密度汎関数(DFT)法により希ガス錯体の計算を幅広く行い、候補を絞る。続いて、安定性が高いと予測された希ガス錯体に対し、高精度 *ab initio* 分子軌道法を用いて結合エネルギーや分光定数を高精度に算出し、実験家への提言を行う。

現在存在が確認されている希ガス(Noble Gas : Ng)化合物の形態は、次の3つのタイプに分類される。

- (1) $H-Ng-X$ 型 ハロゲン化水素 HX の間に希ガス原子が挿入した形
- (2) $Ng-MY$ 型 遷移金属化合物($Y:CO, N_2$, ハロゲンなどの配位子)に希ガスが配位
- (3) $Ng-M-Ng$ 型 遷移金属原子を希ガスが挟み込む錯体

タイプ(1)の化合物は、2001年に Räsänenらにより $HArF$ 分子の分光定数が報告されたことにより脚光を浴びたが、準安定状態である分子が多く、低温領域のみに存在すると考えられるので、地球内部における希ガスの貯蔵源となる化合物の候補としての可能性は低い。タイプ(2)の化合物は、遷移金属原子が配位子と結合することにより活性化され、希ガスとの化学結合を生成するタイプである。酸化金属、硫化金属等もこのタイプに分類され、地球内部物質中にはこのタイプの反応サイトが多数あると予測される。タイプ(3)は希ガスと遷移金属原子のみで構成される分子であり、申請者により第10族遷移金属である Pd 、 Pt についてこのタイプの化合物が予測されている。結合エネルギーは、 $ArPtAr$ 、 $KrPtKr$ 、 $XePtXe$ 錯体に対してはそれぞれ 18.8, 28.7, 44.3 kcal/mol と予測されており、金属原子に非常に強く希ガス分子が補足されていることが推定される。地球内部に存在する遷移金属には多くの種類があり、他の遷移金属元素についても結合を生成する可能性が高い。DFT 計算値と実測値との

誤差は、 $10\sim 120\text{cm}^{-1}$ 程度であり、結合を生成するか否かのスクリーニング的計算には充分実用的である。そこで、主に地殻成分及び地球内部に含まれる遷移金属化合物と希ガス元素から構成される数百種類の分子についてDFT法により構造最適化及び結合エネルギーの計算を行い、候補となる希ガス錯体を絞る。DFT計算によるスクリーニングを効率的に行う管理プログラムを作成し、プログラムを用いて、あらゆる組成の地核成分と希ガスとの相互作用を検証する網羅的計算を行う。またより実在に近い環境での計算を試みるため、希ガス原子と特に強く結合を生成する分子について、モンテカルロシミュレーションを行い、対象分子に対する周囲の圧力効果を検証する。

4. 研究成果

計算対象とする分子は地殻における存在度が高いもの、鉱物組成と類似する点を基準に選定した。地殻において対象分子は分子ではなく鉱物として存在する場合が大多数であると考えられるが、本研究においては一次的なモデルとして組成比として最も近い状態の分子モデルを考えることにした。

地殻中で最も多い酸素とケイ素はケイ酸塩として存在しており、岩石の構成単位は $[\text{SiO}_4]^{4-}$ である。アルミニウムはイオン化傾向が高いので単体では存在せず、酸化アルミニウム(酸化物)や沸石(粘土鉱物)、長石として存在している。沸石や長石の主成分はアルミノケイ酸塩であり、ケイ酸塩中にあるケイ素原子の一部がアルミニウム原子に置き換えた構造をもつ。 Si^{4+} が Al^{3+} に置換することで不足する陽電荷を補填する形でアルカリ金属イオン(Na^+ 、 K^+)などのカチオンを含んでいる。鉄は地表付近では Fe^{2+} や Fe^{3+} として輝石中に存在したり、磁鉄鉱(酸化物)を形成している。コアにおいて主成分となる鉄は、地球深部では金属として存在したり、硫化物を形成している。アルカリ土類金属であるカルシウムやマグネシウムは鉄同様輝石中に含まれている。また、マントルでは Ng_2SiO_4 と Fe_2SiO_4 との連続固溶体であるかんらん石が多く存在しているため、地表付近よりもマグネシウム、鉄の割合が高い。従って、地殻に存在する状態のモデルとして、以下を考えた。

- ・ キセノン酸化物
- ・ ケイ素酸化物： $[\text{SiO}_4]_4^-$ (岩石)、 SiO_2 (石英)、 Al_2O_3 (酸化アルミニウム)、 $\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ (磁鉄鉱)
- ・ SiO_4 のSiとAlが置換した $[\text{AlO}_4]^{5-}$
- ・ カチオン： Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+}
- ・ 酸化鉄： FeO (Ⅱ)、 Fe_2O_3 (Ⅲ)、硫化鉄：

- ・ FeS (Ⅱ)、 Fe_2S_3 (Ⅲ)、 FeS_2 (二硫化鉄)
- ・ 金属クラスター： Fe_n 、 Ni_n (Ni:クラーク数第24位)、 Co_n [$n=1\sim 10$]
- ・ 酸化物： CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 TiO_2 (Ti:クラーク数第10位)
- ・ MnO (Mn:クラーク数第12位)、 Cr_2O_3 (Cr:クラーク数第21位)
- ・ 海洋に多い石灰石の成分 CaCO_3
- ・ Mn化合物
- ・ 貴金属Pt、Pdを含むカルボニル化合物、硫化物、酸化物

対象分子は構造最適化計算を行い、基準振動解析により安定構造であることを確認し、原子、イオン、分子に対してキセノンが結合するかどうかの計算を行った。前述のモデルとキセノンに対して計算を行ったところ、 Al^{3+} 及び Mg^{2+} が一重項で、 Fe^{2+} が三重項でキセノンと結合を形成することが分かった。しかしながら、これら3つの元素(アルミニウム、マグネシウム、鉄)はすべて、地殻において $[\text{SiO}_4]^{4-}$ のカウンターカチオンとして存在しており、結晶間隙では反応が起こりにくいと予想される。ニッケルクラスターについては、 Ni 、 Ni_3 はXeと結合しない方が安定ということが分かったが、三重項 Ni_2 、一重項 Ni_4 はキセノン1つと結合するとわずかに安定化することがわかった。それぞれの結合エネルギーは 0.5 kcal/mol 、 3.9 kcal/mol 、Xe-Ni結合長は 2.88 \AA 、 2.63 \AA で、 Ni_2 -Xeは線形構造である。また、酸素とキセノンの化合物であるキセノン酸化物については三酸化キセノンや四酸化キセノンなどが既にも実験で報告されており、熱力学的に不安定であることが分かっている。貴金属(Pt、Pd)を含む分子は比較的強い結合エネルギーをもってキセノンと化合物を生成することが示された。他の原子・分子(基質)とキセノンの系に対しては、

- i) 得られた最適構造においてキセノンとの距離が初期構造(3.0 \AA)よりも離れた。
- ii) 最適構造の結合距離が 3.0 \AA 以下であっても、基質の基底状態のエネルギーと比較すると不安定であり、独立に存在した方が安定。

という理由から、結合は形成しないと判断した。以上の結果から、キセノンは地殻の主要な成分と殆ど結合を生成しないことが明らかとなった。希ガス化合物としては、実験で既に、He、Li、F、Ne、Na、Cl、Ar、K、Br、Kr、Rb、IとXeの二原子分子及び Xe_2 分子の計14種が報告されている。次に、HからRnまでの86原子と希ガス原子の組み合わせで2~5原子を含む分子を想定し、取りうる各スピン状態について、作成したスクリーニングプログラムを用い、それぞれDFTによる相互作用の見積もりを行った。プログラムはper1

で作成し、電子状態計算は Gaussian09 を用いた。最適化構造が得られた分子については振動数解析及び熱力学定数の算出を行った。結合の判定条件に当てはめると、新たに炭素、パラジウム、オスmium、白金の4種がキセノンと安定な化学種を作ることが明らかになった。実験で見つかっている二原子分子は結合距離が3~4Åのものが多く、結合力はあまり強くない。本計算の熱力学解析は標準状態(298.15 K、1.00 atm)で行っているため、実験の測定条件にあった温度・圧力下で解析すれば実験値との誤差はより小さくなると予想される。特に結合力の強い三重項 Xe-Os 結合について、NBO 解析で得られたそれぞれの電荷は Xe は 0.14、Os は -0.14 であり、二原子分子は分極化している。Xe-Pd の場合は Xe:0.04、Pd:-0.04、Xe-Ru の場合は Xe:0.08、Ru:-0.08 という結果から、XeOs 二原子分子の分極化はとりわけ大きいことが分かる。置換基や配位子による安定化を考慮すると、キセノン-原子間の結合が強くなるということも確認できた。例えば、金は原子だとキセノンと結合しないが、金と相性の良いチオール基がつくと電子状態が変わり、Xe-Au 結合を形成する (Xe が結合したときの安定化がより大きくなる)。二原子分子を形成する白金も、チオール基 (-SH) が付くと結合エネルギーが大きくなる。また、イオン性分子に範囲を拡げると、XeH⁺、XeHe⁺、XeBe⁺、XeNe⁺、XeKr⁺、XeI⁺、XeXe⁺ という二原子分子も実験で既に発見されている。この7種の分子に対しても計算を行い、実験値と比較し良好な相関を確認した。またより実在に近い環境での計算を試みるため、希ガス原子と特に強く結合を生成する Be0 について、モンテカルロシミュレーションにより Xe または Ar マトリックス中での Be0 の振動数を計算し、周囲のマトリックスの影響を検討した。シミュレーションにより XeBe0 及び ArBe0 の振動数は赤方遷移し、実測値を再現し計算手法の妥当性が確認された。今後はこの成果を高圧下シミュレーションに適用し、よりリアルな地球内部における希ガスシミュレーションへの応用が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) T. Tanaka, T. Takayanagi, T. Taketsugu, and Y. Ono "Ab initio prediction of vibrational states of the HeCuF helium-containing complex", **Chem. Phys. Lett.**, in press (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.05.019>) 【査読あり】

- (2) A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu "Competing effects of rare gas atoms in matrix isolation spectroscopy: A case study of vibrational shift of Be0 in Xe and Ar matrices", **J. Chem. Phys.**, 136, 054506 (2012). 【査読あり】
- (3) Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, "Theoretical study of Ar-MCO (M = Pd, Pt)", **Chem. Phys. Lett.**, **484**, 139-143 (2010). 【査読あり】
- (4) L. Sheng, Y. Ono, and T. Taketsugu, "Ab Initio Study of Xe Adsorption on Graphene", **J. Phys. Chem. C**, **114**, 3544-3548 (2010). 【査読あり】
- (5) M. Kiguchi, K. Hashimoto, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Murakoshi, "Formation of the Pd atomic chain in hydrogen atmosphere", **Phys. Rev. B**, **81**, 195401 (2010). 【査読あり】

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 小野ゆり子、野呂武司、武次徹也、「相対論効果を考慮した PtCN/PtNC の分光定数の高精度計算」、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月、札幌コンベンションセンター(札幌市)
- (2) 新見佳祐、中山哲、小野ゆり子、武次徹也「希ガスマトリックス中における振動スペクトルシミュレーション：XeBe0 への適用」、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月、札幌コンベンションセンター(札幌市)
- (3) Akira Nakayama, Keisuke Niimi, Yuriko Ono, and Tetsuya Taketsugu, "Competing effects of rare gas atoms in matrix isolation spectroscopy: A case study of vibrational shift of Be0 in Xe and Ar matrices", MATRIX2011, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, Jul. 2011.
- (4) 新見佳祐、中山哲、小野ゆり子、武次徹也「希ガスマトリックス中における振動スペクトルシミュレーション：XeBe0 への適用」、第 14 回理論化学討論会、2011 年 5 月、岡山大学創立五十周年記念館(岡山市)
- (5) 竹内ひかる、小野ゆり子、武次徹也「キセノンと白金クラスターの相互作用に関する理論的研究」、第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月、大阪大学豊中キャンパス(豊中市)
- (6) 竹内ひかる、小野ゆり子、武次徹也「キセノンと白金クラスターの相互作用に関する理論的研究」、第 13 回理論化学討論会、2010 年 5 月、北海道大学(札幌市)

- (7) 小野ゆり子、野呂武司、武次徹也
「Ar-MCO(M=Pt, Pd)に関する理論的研究」、
第13回理論化学討論会、2010年5月、
北海道大学(札幌市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 ゆり子 (ONO YURIKO)

北海道大学・大学院理学研究院・

博士研究員

研究者番号：30507190

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし