

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655001

研究課題名（和文）マトリックス単離－振動スペクトルの第一原理シミュレーション

研究課題名（英文）Ab initio simulation of matrix-isolation vibrational spectroscopy

研究代表者

武次 徹也（TAKETSUGU TETSUYA）

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：90280932

研究成果の概要(和文):不安定分子種の振動スペクトルの測定に重要な役割を果たしてきた「マトリックス単離法」に対し、希ガスマトリックス中に埋め込まれた測定分子の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理論手法（高精度電子状態計算＋非調和振動理論＋マトリックス媒体へのモンテカルロ計算）を確立し、汎用プログラムを作成した。具体的な計算として、本手法を実験報告例のある NgBeO (Ng=Ar, Xe)および HXeCl へと適用し、マトリックス環境が振動数に及ぼす影響を定量的に議論した。

研究成果の概要(英文): We have developed a computational scheme to investigate the vibrational shift of a target molecule embedded in noble-gas matrix environments in the framework of the mixed quantum-classical simulations. The high-level *ab initio* calculations were carried out to determine the interaction potential needed to construct the total potential of the system, and the Monte Carlo simulations were performed using this potential in order to obtain vibrational spectra in the presence of surrounding noble-gas atoms. The vibrational shifts of NgBeO (Ng=Ar, Xe) and HXeCl in various noble-gas matrices were investigated and the origin of the spectral shifts were discussed in detail. From this work, it was shown that the explicit treatment of the surrounding noble-gas atoms is essential to reproduce the experimentally observed vibrational shifts.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：マトリックス効果、希ガスマトリックス、振動分光、非調和効果、量子古典混合、Ab initio、モンテカルロ、希ガス化合物

1. 研究開始当初の背景

分子の同定において振動分光法は極めて有効な実験手法であるが、中でも不安定分子種の振動スペクトルの測定にはマトリックス単離法が重要な役割を果たしてきた。マトリックス単離法では、マトリックス媒体は測定分子の電子状態に影響を及ぼさないことが大前提であり、そのため不活性な希ガスが用いられることが多いが、遷移金属化合物の振動数については希ガスの種類を変えると

振動数が若干シフトすることが知られていた（マトリックス効果）。近年、アルゴンを含む希ガス化合物が発見されたことから、振動スペクトルへの希ガスマトリックスの効果に対して本質的な理解が求められる状況となっている。しかし、マトリックス単離法による振動分光法に焦点をあてた理論の開発は国内外を問わず皆無である。

我々はこれまで、電子状態理論と振動状態理論を直接リンクした第一原理振動分光計

算手法を開発し、量子化学計算の汎用プログラムに実装して公開してきた。また、遷移金属錯体が希ガスと強く結合した希ガス錯体の存在を理論予測してきた。

2. 研究の目的

本課題では、希ガスマトリックス中に埋め込まれた測定分子の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理論手法を開発し、振動スペクトルに現われるマトリックス効果をより詳細に理解することを目的とする。具体的には、実験報告例のある NgBeO (Ng=Ar, Xe) および HXeCl へと適用し (以下参照)、異なるタイプの希ガス化合物の振動数を算出することで、マトリックス効果に対して系統的な議論を行う。

(1) NgBeO (Ng=Ar, Xe)

BeO は、希ガス原子 (Ng = Ar, Kr, Xe) と強く結合し、希ガス複合体 NgBeO を形成することが以前より報告されている。複合体形成により BeO の伸縮振動スペクトルは大きくブルーシフトすることが量子化学計算により予測され、そのシフト量は XeBeO では 78cm^{-1} 、ArBeO では 80cm^{-1} と見積もられる。しかし、このシフト量は、実際の Xe や Ar マトリックス中で観測されるシフト量 (Xe: 34cm^{-1} , Ar: 62cm^{-1}) に対してかなり大きい。この差異は、振動数シフトが希ガス複合体形成のみによるものではなく、周囲のマトリックス環境の影響が無視できないことを示唆している。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 マトリックス中での BeO の振動数を計算し、(i) 希ガス複合体形成と (ii) 周囲のマトリックス環境が振動数に与える影響を定量的に議論する。

(2) HXeCl

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、希ガスマトリック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、不一致の原因を相互作用の観点のみから説明することは難しい。本研究では、実在する希ガスマトリックス環境を再現し、HXeCl の振動数に与える影響を考察する。

3. 研究の方法

分子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、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。

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

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。BeO の場合、Be 側に一つの希ガス原子 (Ng = Ar, Xe) と特異的に強く結合するため、NgBeO の分子内振動を量子自由度とした。上式で必要となるポテンシャルは、すべて CCSD(T) 計算の結果を解析関数に fitting して求めた。量子自由度を含む項については、基準座標を用いた PO-DVR 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。

4. 研究成果

(1) NgBeO (Ng=Ar, Xe)

シミュレーションにより、マトリックスの効果を検討したところ、気相中の XeBeO と ArBeO の振動数から、それぞれ 21cm^{-1} と 8cm^{-1} レッドシフトすることが分かった。BeO からは、それぞれ 57cm^{-1} と 72cm^{-1} ブルーシフトしており、実験結果と良い一致を示した。本研究により、スペクトルシフトを定量的に見積るためには、希ガス複合体形成による効果だけではなく、マトリックス環境による影響も考慮しなければならないことが分かり、また、この BeO の振動分光においては、この二つの効果が競合することが明らかになった。

(2) HXeCl

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 52cm^{-1} , 111cm^{-1} , 83cm^{-1} ブルーシフトした。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 52cm^{-1} と 37cm^{-1} であり、これは計算で得られた 59cm^{-1} と 31cm^{-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。

上記の通り、振動スペクトルに現われるマトリックス効果を詳細に解析する理論と汎用プログラムを開発した。特に、NgBeO の Be-O 伸縮振動は気相中の値からレッドシフトし、HXeCl の H-Xe 伸縮振動はブルーシフトすることがわかり、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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- (1) A. Nakayama, Y. Harabuchi, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, "Photophysics of Cytosine Tautomers: New Insights into the Nonradiative Decay Mechanisms from MS-CASPT2 Potential Energy Calculations and Excited-state Molecular Dynamics Simulations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press. 査読有
- (2) T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Kato, "Nonprecious-metal-assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine," *J. Am. Chem. Soc.*, in press. 査読有
- (3) Y. Harabuchi, M. Ishii, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, "A multireference perturbation study of the NN stretching frequency of trans-azobenzene in $n\pi^*$ excitation and an implication for the photoisomerization mechanism," *J. Chem. Phys.*, **138**, 064305 (2013). 査読有
- (4) A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu, "Theoretical Prediction for Hexagonal BN Based Nanomaterials as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 2809-2820 (2013). 査読有
- (5) Y. Harabuchi, A. Nakayama, and T. Taketsugu, "Trifurcation of the Reaction Pathway," *Comp. Theo. Chem.*, **1000**, 70-74 (2012). 査読有
- (6) T. Tanaka, T. Takayanagi, T. Taketsugu, and Y. Ono, "Ab initio prediction of vibrational states of the HeCuF helium-containing complex," *Chem. Phys. Lett.*, **539-540**, 15-18 (2012). 査読有
- (7) 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 BeO in Xe and Ar matrices," *J. Chem. Phys.*, **136**, 054506 (2012). 査読有
- (8) A. Nakayama and T. Taketsugu, "Ultrafast Nonradiative Decay of Electronically Excited States of Malachite Green: ab initio Calculations," *J. Phys. Chem. A*, **115**, 8808-8815 (2011). 査読有

〔学会発表〕(計 24 件)

- (1) T. Taketsugu, "Theoretical Study on Photo-Isomerization Pathways of Azobenzene: AIMD Simulations and Excited-State Potential Energy Surfaces," *CRC International Symposium in Strasbourg: Chemical Theory for Complex Systems*, 2013 年 3 月 7-8 日、University of Strasbourg (France)

- (2) T. Taketsugu, "Recent advances in computational chemistry: from excited state dynamics to gold nanocatalysts," *CMS seminar / NIMS 連携セミナー*, 2013 年 1 月 30 日、NIMS
- (3) 中山哲 「第一原理シミュレーションによる溶液内光化学反応と自由エネルギー解析」、第 13 回大つくば物理化学セミナー、2012 年 12 月 7,8 日、城西大学 鋸南セミナーハウス
- (4) T. Taketsugu, "Theoretical study of excited-state dynamics and tunneling splitting of polyatomic molecules," *Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC)*, 2012 年 10 月 19-21 日、Angkor Century Resort & Spa (Cambodia)
- (5) A. Nakayama and T. Taketsugu, "Computational study of relaxation pathways in electronically excited states of dye molecules in the gas and solution phases," *Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC)*, 2012 年 10 月 19-21 日、Angkor Century Resort & Spa (Cambodia)
- (6) T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics approach to photo-excited reactions and tunneling reactions," *17th Malaysian Chemical Congress (17MCC)*, 2012 年 10 月 15-17 日、Putra World Trade Centre (Malaysia)
- (7) A. Nakayama and T. Taketsugu, "Excited-state QM/MM-MD simulations of small organic molecules in the solution phase," *17th Malaysian Chemical Congress (17MCC)*, 2012 年 10 月 15-17 日、Putra World Trade Centre (Malaysia)
- (8) A. Lyalin, M. Gao, and T. Taketsugu, "Role of the active and inert supports in enhanced catalytic activity of gold clusters," *International Conference "Dynamics of Systems on the Nanoscale" (DYSON 2012)*, 2012 年 9 月 30 日 -10 月 4 日、Saint Petersburg State Polytechnic University (Russia)
- (9) 武次徹也 「化学反応の量子化学：反応経路の幾何学とダイナミクス」化学反応経路探索のニューフロンティア、2012 年 9 月 21,22 日、東京大学理学部化学本館
- (10) 小野ゆり子、中山哲、高柳敏幸、武次徹也 「PtCO, PdCO 分子のマトリックス振動分光における特異的希ガス効果の理論的解明」第 6 回分子科学討論会、2012 年 9 月 18-21 日、東京大学安田講堂
- (11) A. Lyalin, M. Gao, and T. Taketsugu, "Role of the support effects on the catalytic activity of gold clusters," *The Cluster-Surface Interactions (CSI) Workshop*, 2012 年 9 月 11-13 日、University of Lyon (France)
- (12) 新見佳祐、中山哲、小野ゆり子、武次徹也 「マトリックス中における希ガス複合体の振動スペクトルシミュレーション」第 15 回理論化学討論会、2012 年 5 月 24-26 日、仙台

市福祉プラザ

- (13) K. Niimi, A. Nakayama, Y. Ono, and T. Taketsugu, "Competing effects of rare gas atoms in matrix isolation spectroscopy: A case study of vibrational shift of BeO in Xe and Ar matrices" *The 5th GCOE International Symposium*, 2012年2月21,22日、Hokkaido University
- (14) 武次徹也「貴金属フリー酸素還元触媒への量子化学的アプローチ」次世代スーパーコンピュータプロジェクトナノ分野グランドチャレンジ研究開発 ナノ統合拠点物性科学WG・分子科学WG合同研究会 燃料電池 No.5、2011年12月26,27日、兵庫県立大学ポートアイランドキャンパス 計算科学センタービル
- (15) T. Taketsugu, "Theoretical Approach to Excited-State Dynamics and Tunneling Splitting," The 7th Nanjing Univ. -Suzhou Univ.-Hokkaido Univ.- NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry, 2011年11月10-13日、Suzhou University (China)
- (16) 武次徹也「実在系への展開を目指した第一原理反応ダイナミクス」第5回分子科学討論会、2011年9月20-23日、札幌コンベンションセンター
- (17) 小野ゆり子、野呂武司、武次徹也「PtCNに関する理論的研究」第5回分子科学討論会、2011年9月20-23日、札幌コンベンションセンター
- (18) 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振動分光シミュレーション手法の開発：Xe-BeOへの適用」第5回分子科学討論会、2011年9月20-23日、札幌コンベンションセンター
- (19) A. Nakayama and T. Taketsugu, "Nonradiative decay of electronically excited states of triphenyl methane dyes," *the 14th Asian Chemical Congress (14ACC)*, 2011年9月5-8日、Queen Sirikit National Convention Center (Thailand)
- (20) T. Taketsugu, "Incorporation of Nuclear Quantum Effects to Ab Initio Molecular Dynamics Approach," ISTCP-VII, 2011年9月2-8日、Waseda University
- (21) 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 BeO in Xe and Ar matrices," *MATRIX2011*, 2011年7月10-15日、University of British Columbia (Canada)
- (22) A. Lyalin and T. Taketsugu, "A computational investigation of H₂ adsorption and dissociation on Au nanoparticles supported on TiO₂ surface," *Faraday Discussion 152 Gold*, 2011年7月4-6日、Cardiff University (UK)
- (23) T. Taketsugu, "Extension of Ab initio Molecular Dynamics Approach to Excited-State

Reactions and Tunneling Reactions," *4th JCS symposium on Theoretical Chemistry*, 2011年5月18-20日、Liblice Castle (Czech)

- (24) 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：XeBeOへの適用」第14回理論化学討論会、2011年5月12-14日、岡山大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武次 徹也 (TAKETSUGU TETSUYA)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：90280932

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

野呂 武司 (NORO TAKESHI)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：50125340

中山 哲 (NAKAYAMA AKIRA)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：10422007