

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間： 2008 ～ 2009  
 課題番号：20840001  
 研究課題名（和文） 量子化学計算による希ガス含有地球内部物質の存在予測  
 研究課題名（英文） Ab initio study of Earth's constituents  
 and related noble gas compound.

## 研究代表者

武次 ゆり子 (TAKETSUGU 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）：鈷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。遷移金属と希ガスの前周期・後周期における結合様式を調べるため Ng-MCO (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe; M=Sc-Cu) 化合物について DFT 法を用いて構造、振動数、結合エネルギーを調べた。

研究成果の概要（英文）：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. The calculation are performed on Ng-MCO (Ng=Noble gas; M=Sc-Cu, Pd, Pt) molecule. The electronic ground states of Ng-MCO are predicted to be linear equilibrium structure, and the binding energy of Ar is estimated as 5.3 and 8.2 kcal/mol for Ar-PdCO and Ar-PtCO, respectively.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：地球宇宙科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙科学

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 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgSiO}_3$  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、 $\text{H-Ar-F}$  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、 $\text{Ar}$  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 ( $\text{NiCO}$ ) 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、 $\text{Ar}$  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、 $\text{Ni-C-O}$  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。

## 2. 研究の目的

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。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[5]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、比較的コストで定性的に正しい結果を与えることが期待される密度汎関数(DFT)法により希ガス錯体の計算を幅広く行い、候補を絞る。引き続き、DFT 計算で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 分子軌道法を適用し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。

## 4. 研究成果

### (1) モデルとなる分子の検討

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,  $\text{N}_2$ , 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  $\text{HArF}$  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、研究代表者らにより第 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、 $\text{ArPtAr}$ ,  $\text{KrPtKr}$ ,  $\text{XePtXe}$  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。

まず、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タイプ②に相当する数百～数千の分子について 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った。対象分子は 2～5 原子を含み、想定される全てのスピン多重度について計算を行った。計算レベルは B3LYP、基底関数及び有効内殻ポテンシャルは SDD を用いた。

一連の計算より、遷移金属を含む場合に希ガスとの相互作用が顕著に大きくなることが示され、この相互作用エネルギーは 5~14kcal/mol 程度であった。これは水素結合 1 つ分に相当するので、希ガス分子として存在するには充分であると言える。

## (2) 計算精度の確認

DFT はおおよその分子に対して大変良い記述を与えるので多く使われているが、未知の分子に適用する場合には適宜その妥当性を確認しなければならない。そこで詳細な分光データのある NiCO、Ng-NiCO (Ng = Ar, Ne, He) に対して ab initio 法である CCSD(T) ならびに DFT 法を適用し、構造、振動数、結合エネルギーを調べることで類似分子に対する計算手法適用の妥当性、及び生じうる誤差の範囲を確認した。NiCO、Ng-NiCO (Ng = Ar, Ne, He) 分子に対し、構造を最適化し、最適化構造における振動数を求めた。振動数は調和振動数及び cc-VSCF 計算によりポテンシャル曲面の非調和性を考慮した基本振動数を計算した。結合エネルギーの見積もりでは基底関数重合せ誤差に対する補正を行った。また Ng-MCO (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe; M=Sc-Cu) 化合物について DFT 法を用いて構造、振動数、結合エネルギーを調べた。電荷分布は NBO により解析し、結合前後の差電子密度も求めた。基底関数は quadruple-zeta+分極関数を用い、プログラムは MOLPRO、GAUSSIAN03、GAMESS を用いた。CCSD(T) 計算レベルにおける NiCO の平衡結合長は  $r(\text{Ni-C})=1.662 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{C-O})=1.157 \text{ \AA}$  であり、実測値  $r(\text{Ni-C})=1.669 \text{ \AA}$ 、 $r(\text{C-O})=1.152 \text{ \AA}$  と非常に近い。また Ng-NiCO 分子において Ng は通常の van der Waals 力以上のエネルギー ( $E(\text{Ar-NiCO})=7.7 \text{ kcal/mol}$ 、 $E(\text{Ne-NiCO})=2.2 \text{ kcal/mol}$ ) で結合しており、 $r(\text{Ng-Ni})$  も Ar-NiCO では  $1.675 \text{ \AA}$ 、Ne-NiCO では  $1.666 \text{ \AA}$  と van der Waals 半径から予想される距離よりはるかに短い。算出された振動数を実測値と比較すると、伸縮振動である  $\nu(\text{CO})$  及び  $\nu(\text{Ni-C})$  には大きな差異は見られなかった。 $\nu(\text{NiCO})$  の値はマトリックス単離法では  $409.1 \text{ cm}^{-1}$  (Ar)、 $398.9 \text{ cm}^{-1}$  (Ne) であり、気相中の  $363 \text{ cm}^{-1}$  (mmW 法) に比べて  $46 \text{ cm}^{-1}$ 、 $36 \text{ cm}^{-1}$  のシフトが見られる。一方計算値をみると、NiCO の振動数に比べて Ar-NiCO、Ne-NiCO では  $\nu(\text{NiCO})$  の値がそれぞれ 48、 $36 \text{ cm}^{-1}$  増加する。これは前述のシフトの大きさと良く一致しており、希ガスマトリックス中で測定された NiCO の分光定数が Ng-NiCO に帰属することを示唆している。また非調和効果の影響をみるために基本振動数の計算を行った。DFT 法 (PW91PW91/TZP) を適用し、全自由度を考慮したポテンシャル曲面を作成し、振動 Schrödinger 方程式を cc-VSCF 法で解くこ

とにより基本振動数を求めた。変角振動数において非調和効果は小さく  $1\sim 5 \text{ cm}^{-1}$  であった。

また重元素に関しても確認を行うため、希ガス錯体 Ar-PdCO および Ar-PtCO 分子について、QCISD(T)、DFT により、構造、振動数、結合エネルギーを求めた。Pt 及び Pd 原子の基底関数は、3 次の Douglas-Kroll 法で最適化された土屋らの相対論用基底系を縮約し、関谷らの相関関数を加えて用い、Ar, C, O 原子については関谷らの segmented-QZP を用いた。さらに、PdCO、PtCO に対して平衡構造近傍の 3 次元ポテンシャル曲面を作成し、変分計算によって非調和効果を考慮した振動回転準位を求めた。結合エネルギーの見積もりでは、基底関数重合せ誤差に対する補正を行いながら構造最適化を行った。

Ar 原子と PdCO、PtCO との結合エネルギーは 5.3 及び 8.2 kcal/mol であり、MCO 変角振動数は Ar が結合することにより約 10% 青方遷移する [3]。変角振動数の基音の実験値は、Ar-MCO の基音の約 2 倍であり、実験で測定されているのは Ar-MCO の倍音であることが示唆された。以上の計算により研究では、遷移金属を含む分子は、比較的成本の安い DFT 法 (MPWPW91, B3LYP 汎関数) を用いて計算可能であることを確認した。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の計算には充分実用的である。

## (3) 計算結果より類推される結合の傾向

Ng-NiCO 錯体における結合エネルギーを比較したところ、 $\text{Ar} > \text{He} > \text{Ne}$  の順となり、Ne と He で結合の強さの順番が入れ替わる。その理由は、Ne, Ar には電子が満たされた p 軌道があるため NiC の  $\pi$  性の分子軌道との反発が生じるが、He には p 軌道がないのでその反発がないことから説明できる。NiCO、CoCO、FeCO 等の後周期遷移金属カルボニル化合物は希ガスと錯体を形成するが、いずれの化合物においても He, Ne の結合の強さの順番が入れ替わる。一方、ScCO、TiCO、VCO 等の前周期遷移金属カルボニル化合物と希ガスとの相互作用は Van der Waals 力程度に弱く、相互作用の大きさも通常の  $\text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$  の順となる。

## (4) 金属原子が複数個含まれる系

金属が複数個含まれる系については多配置性が強く扱いが難しくなる。多配置計算は計算コストが非常に高いので、まず単配置で扱う事ができるクラスターとして d の空軌道の少ない白金クラスター  $\text{Pt}_n$  およびキセノン原子が結合した  $\text{Pt}_n\text{-Xe}$  ( $n=1\sim 4$ ) に対し計算を行うことにした。これらのクラスターに対し、考えられるすべてのスピン多重度につい

てDFT (B3LYP) レベルの構造最適化計算を行い、基準振動解析を行って安定構造を求めた。基底関数には内殻電子を Stuttgart / Dresden の有効内殻ポテンシャルで表現したSDDを適用し、結合エネルギーの見積もりでは、基底関数重ね合わせ誤差に対する補正を行った。一部のクラスターについては、CCSD(T)法を適用して構造を決定し、DFT計算の結果と比較を行った。計算にはGaussian03とMolproを利用した。構造最適化計算の結果、Xe-Pt結合は白金クラスターの構造によって異なる結合様式をとることがわかった。

#### 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6件)

(1) 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】

(2) 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】

(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) H. Motegi, A. Kakizaki, T. Takayanagi, Y. Taketsugu, T. Taketsugu, and M. Shiga, "Path-integral molecular dynamics simulations of BeO embedded in helium clusters: Formation of the stable HeBeO complex", *Chem. Phys.*, **354**, 38-43 (2008). 【査読あり】

(5) T. Takayanagi, H. Motegi, Y. Taketsugu, and T. Taketsugu, "Accurate ab initio electronic structure calculations of the stable helium complex: HeBeO," *Chem. Phys. Lett.*, **454**, 1-6 (2008). 【査読あり】

(6) Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, "Identification of the Matrix Shift: A Fingerprint for Neutral Neon Complex?", *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1018-1023 (2008). 【査読あり】

[学会発表] (計8件)

(1) L. Sheng, Y. Taketsugu, and T. Taketsugu "Xenon adsorption on graphite: ab initio study," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009年6月22-27日、Helsinki, Finland

(2) 茂木春樹、柿崎陽、高柳敏幸、武次ゆり子、武次徹也、志賀基之「Theoretical study of

stable helium complex HeBeO」第25回化学反応討論会、2009年6月1-3日、埼玉

(3) 武次ゆり子, 「高精度 ab initio 法による新規希ガス錯体の理論予測」, 第4回 先端的レーザー分光の若手シンポジウム, 理化学研究所和光本所, 2008年12月2日

(4) Y. Gotoh, Y. Taketsugu, T. Noro, T. Taketsugu, "Theoretical Study of binding mechanism and spectroscopic constants of CeH<sub>n</sub> (n = 1-4) by all-electron calculation," *Japan- Korea-China Mini-symposium on Nanotechnology, Biotechnology, and Catalysis*, 2008年11月7日、Sapporo

(5) 武次ゆり子, 「量子化学計算による各種鉄錯体間の同位体分配係数算出に向けたアプローチ」(講演番号: 1C16), 2008年度日本地球化学会第55回年会, 東京大学, 2008年9月17-19日

(6) 後藤祐里、武次ゆり子、野呂武司、武次徹也「CeH<sub>n</sub> (n = 1-4)の結合様式と分光定数に関する理論的研究」第2回分子科学討論会、2008年9月24-27日、福岡

(7) 武次ゆり子、野呂武司、武次徹也「Ng-MCO (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe; M = Sc-Cu)化合物に関する理論的研究」第2回分子科学討論会、2008年9月24-27日、福岡

(8) 武次ゆり子、野呂武司、武次徹也「希ガスマトリックス分光における振動数シフトの同定: Ng-NiCO (Ng=Ar,Ne)」第24回化学反応討論会、2008年6月2-4日、札幌

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

武次 ゆり子 (TAKETSUGU YURIKO)  
北海道大学大学院理学研究院  
研究者番号: 30507190

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし