HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	First-principle Molecular Simulations of Vibrational Spectroscopy and Reaction Dynamics in Noble-gas Matrix Environments: Noble-gas Compounds and Photodissociation Dynamics [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	新見, 佳祐
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11920号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59006
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Keisuke_Niimi_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　新見　佳祐

学 位 論 文 題 名

First-principle Molecular Simulations of Vibrational Spectroscopy and Reaction Dynamics in Noble-gas Matrix Environments: Noble-gas Compounds and Photodissociation Dynamics

（マトリックス効果を考慮した振動と反応の第一原理シミュレーション：
希ガス化合物の振動分光と蟻酸の光解離反応への適用）

対象分子の振動励起エネルギーに相当する波長の光を利用する赤外分光法は、化合物を同定する手段として極めて重要であるが、溶媒との相互作用や回転運動の混入等により、得られるスペクトルが複雑になり解析が困難になる場合がある。その問題を解決する手段として、『希ガスマトリックス単離法』が広く用いられている。この手法は、不活性な希ガスを溶媒に用い極低温で測定を行うために、得られるスペクトルのピークが明瞭となり、帰属が容易になるという利点がある。反応中間体やラジカル分子等の不安定化合物の分光測定を目的として利用されてきたが、現在では正確な分光値を測定するための方法として幅広く利用されている。この手法は希ガス媒体が対象分子の状態に影響を及ぼさないことを前提としているが、実際には希ガスの種類を変えると振動数が大きく変化する報告例がいくつかある。

顕著な振動数シフトを示す化合物として希ガス水素化物 HNgY(Ng=noble-gas, Y=electronegative fragment)が挙げられる。希ガスマトリックス中にハロゲン化水素を希釈し、紫外光を照射することで生成される希ガス水素化物は、大きな双極子モーメントと弱い化学結合という性質を持つため、マトリックスの影響を受けやすい。また、希ガス水素化物は用いられるマトリックスに対して特異的な振動数シフトを示すという特徴がある。例えば、HXeCl、HXeBr、HXeCCH の場合、H-Xe 伸縮振動数は ν(Ne) < ν(Xe) < ν(Kr) < ν(Ar) の順となる。これは希ガスの分極率の順序とは異なる。また、HXeI の場合、振動数は ν(Ne) < ν(Xe) < ν(Ar) < ν(Kr)の順となり、希ガス水素化物の種類によっても振る舞いが異なることが報告されている。

希ガスマトリックスの影響による振動数シフトの再現を試みた理論的研究はこれまでに幾つか存在するが十分な成果は得られていない。例えば、連続誘電体モデルや複数個の希ガス原子でマトリックスを近似した振動数計算では、この特異的な振動数シフトの振る舞いを再現することはできない。本研究では、希ガスマトリックス効果を露わに考慮した新しい振動分光シミュレーション手法を開発した。本手法では、周期境界条件の下、希ガス原子の配置を記述するためにモンテカルロ法を用い、DVR 法により非調和性とモード間カップリングを考慮した振動数計算を行っている。また、相互作用ポテンシャルには高精度 *ab initio* 電子状態計算を用いており、すべて第一原理的に希ガス環境下での分子の振動状態の記述が可能となっている。

希ガス水素化物の発見を契機として、『希ガスマトリックス単離法』を用いた光解離反応の応用例が報告されるようになってきた。たとえば、蟻酸分子に対し初期状態のシス-トランス異性体を制御した上で Ar マトリックス中で紫外光を照射したところ、CO + H_2O がトランス体の主生成物として得られたのに対し、CO_2 + H_2 がシス体の主生成物となることが報告された。異性体の情報が反応後まで保存される性質をコンフォメーションメモリーと呼び、レーザーによる反応制御を行う手段の１つとして最近注目を集めている。そのメカニズムについては、励起状態ポテンシャルの特徴的な形状により異性体が互いに異なる反応経路を辿ることが要因であることが理論計算により明らかになっている。しかし、蟻酸に対してポテンシャル曲面の計算を

行ったところ、S_0、S_1 のポテンシャル曲面上において共に異性化障壁が低いため、解離が生じる前に容易に異性体の情報が消失し、シス体・トランス体共に $CO + H_2O$ が主生成物になるという結果が報告されている。この結果は、これまで提案されてきたコンフォメーションメモリーの機構とは相反する。最近では、S_2 励起後にH原子がO原子から解離しローミングしながら $CO + H_2O$ 生成に至る反応経路の存在が示唆されている。しかし、解離した H 原子が周囲の Ar マトリックスの影響を受けるため、この反応を正確に再現するには周囲の希ガスマトリックスを考慮したシミュレーションが必要である。そこで、本研究では蟻酸の S_2 励起反応に注目し、Ar マトリックス中の蟻酸分子の光解離反応に対する励起状態 QM/MM-MD シミュレーションを行った。

本論文では、希ガスマトリックスが振動と反応に与える影響を解明することを目的とする。『希ガスマトリックス単離法』を用いた実験は数多く報告されているが、希ガスマトリックスの溶媒和としての効果は今まで重要視されてこなかった。希ガスマトリックスが測定対象に与える影響は非常に小さいという見解が一般的だったが、観測される振動スペクトルは希ガスの種類によって大きくシフトし、更には光反応の生成物にも重要な影響を及ぼすことが本研究により明らかになった。『希ガスマトリックス単離法』は分光測定において極めて重要な手法であり、また今後レーザーを用いた反応制御において有用なツールとなる可能性がある。本研究で得られた結果は、『希ガスマトリックス単離法』を用いた研究において重要な理論的知見を与えるものである。

本論文の構成は次のとおりである。**Chapter 1** では研究背景・意義について説明する。特に、『希ガスマトリックス単離法』及び『希ガス化学』については歴史的背景も含め詳細に記述した。**Chapter 2** は、希ガスマトリックス中の対象分子の振動スペクトルを計算するために必要な理論について述べる。 1 次元の調和ポテンシャルに対する振動シュレディンガー方程式の解法から始め、多次元への拡張、さらに非調和性やモード間カップリングを考慮できる DVR 法まで言及した。また、希ガスマトリックスの熱運動を記述する際に用いたマルコフ連鎖モンテカルロ法に関して、導出過程も含め説明した。**Chapter 3** では、開発した希ガスマトリックス中における振動分光スペクトルシミュレーション法を XeBeO と ArBeO に適用した結果を示す。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、マトリックス環境を考慮すると振動数は Xe、Ar マトリックス中ではそれぞれ 21 cm^{-1}、8 cm^{-1} レッドシフトした。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 cm^{-1}、72 cm^{-1} のシフトとなり、実験値の 34 cm^{-1}、62 cm^{-1} とそれぞれ良い一致を示した。**Chapter 4** から **Chapter 6** では、希ガス水素化物（HXeCl, HXeBr, HXeI, HXeCCH）に適用した結果を示す。希ガスマトリックス効果により H-Xe 伸縮振動数は大きくブルーシフトした。同じ希ガスマトリックス中におけるシフト量は $\Delta\nu$(HXeCCH) ≈ $\Delta\nu$(HXeCl) < $\Delta\nu$(HXeBr) < $\Delta\nu$(HXeI)の順になり、弱い化学結合を持つ化合物がより大きな振動数シフトを示すことも明らかになった。また、上述の希ガスマトリックス中における特異的な振動数シフトの振る舞いも本シミュレーションによって再現された。**Chapter 7** では、Ar マトリックス中における蟻酸の光解離反応に対する QM/MM-MD シミュレーションを行い、コンフォメーションメモリーの理論的解明を試みる。エネルギー的にシス体のみが S_2 状態へ励起可能であり、その条件で励起状態 QM/MM-MD 計算を行った結果、$CO_2 + H_2$ が主生成物として得られた。その生成過程において、反応種の拡散を抑制する Ar マトリックスの「かご効果」が重要な役割を果たすことが明らかになった。最後に、本論文の総括を **Chapter 8** に記し、展望を述べる。