

2P034 Na 原子、二量体、三量体の水和クラスターの電子状態と水素原子解離反応

(首都大院理工)橋本健朗、○吉田しおり、木村有輝、小山暁

[序] Na と水との反応は高校化学でも取り上げられる基本反応だが、その分子機構は分かっていない。Buck らは水クラスターを Na 蒸気中に透過させた後の生成物の光イオン化質量スペクトルを測定し、Na の蒸気圧が低いとつばら $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ が、蒸気圧を上げると $\text{Na}(\text{NaOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ が観測されることを報告したが、解釈は困難を極めている。我々は、観測事実を考慮して(1) $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ の反応と、さらに Na が衝突した場合の反応を比較して実験を解析する、(2) Na クラスターの水和物の反応機構を研究し、(1)と比較してバルクの反応の理解に重要な電子的要因を解明することを目標に、理論計算による研究を進めている。

[$\text{Na}+n\text{H}_2\text{O}$] $\text{Na}+n\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n\rightarrow\text{Na}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}+\text{H}$ について B3LYP/6-31++G(d,p)法で計算した。 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造とエネルギーの低い異性体構造をもとに、各水分子の水素が解離する遷移状態を探索した。IRC を計算し、生成物及び反応物の異性体構造を確認した。

反応物の水和クラスターでは4つまでの水が Na と直接結合し、それ以上は水素結合で第二層を形成する。生成物は、NaOH を部分構造として持つ Na 結合型と Na^+ と OH が離れて水和される水素結合型に分類できる。遷移状態も、どの水分子から水素が解離するかにより生成物と同様に二種類に分類できる。

図 1 に最低エネルギーの反応物、遷移状態、生成物のエネルギー関係を示した。 $n\leq 2$ では吸熱反応である。 $3\leq n$ で生成物は $\text{Na}+n\text{H}_2\text{O}$ よりエネルギーが低くなるが、 $n=8$ でも水和クラスターよりは高く、クラスターから見て 15kcal/mol 以上の障壁がある。 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ からの水の解離エネルギーは $14\text{kcal/mol}(n=8)$ と計算された。Na 蒸気圧が低い実験で生成物が観測されていないのは、障壁より低い内部エネルギーのクラスターが生成されている、また内部エネルギーが高いクラスターが生成しても水の解離が優先するためと考えられる。最低エネルギー障壁の経路の遷移状態と生成物は、 $n=4$ では両方とも Na 結合型だが、 $n=6,8$ では、OH が水和エネルギーを稼ぎ遷移状態、生成物ともに水素結合型に変わる。

図2に $n=6$ の反応物と遷移状態での SOMO を示した。反応物は $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n(e^-)$ のイオン対型電子状態である。遷移状態では Na^+ から離れた解離する OH 結合の σ^* の性質を持つ。生成物では SOMO は脱離する水素の $1s$ である。したがって、反応は水和電子によるプロトン引き抜きとみなすことができる。

遷移状態での解離する OH の距離は、 $1.513(n=4)$ 、 $1.842(n=6)$ 、 $1.893(n=8)\text{\AA}$ 、虚数振動数は $579i$ 、 $205i$ 、 $198i\text{ cm}^{-1}$ であった。水分子数が増えて水素結合型となると、OH が大きく伸びた遷移状態で障壁の曲率も緩やかになる。反応物と遷移状態の間の原子間距離の変化量の平均と度数分布を調べたところ、 $n=4$ の平均が 0.526\AA で度数分布も広く、 1.5\AA 以上変化する原子間距離も複数あった。 $n=6,8$ では平均が $0.290, 0.212\text{\AA}$ 、最大変化量が $1.4, 1.3\text{\AA}$ で度数分布が狭かった。つまり、 n が増すと H 解離には後期障

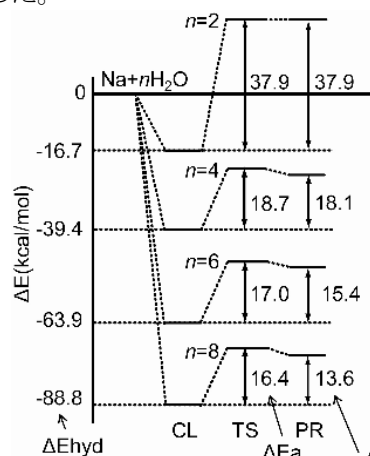


図1 $\text{Na}+n\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Na}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{n-1}+\text{H}$ のエネルギー関係

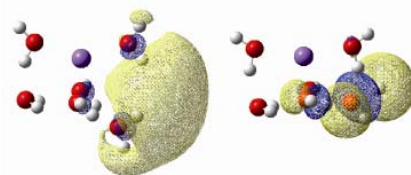


図2 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ と遷移状態の SOMO

壁型、水和構造変化には前期障壁型となり、全体として $n=6,8$ ではすでに局所的反応となっている。

[Na+Na(H₂O)₆] Buck の実験は、Na(H₂O)_n と Na 原子及び Na 多量体との衝突による生成物が観測されていることを示唆している。そこで Na 原子と Na(H₂O)₆ の反応を解析した。Na(H₂O)₆ のエネルギーの低い異性体と Na を錯体の構造を最適化し7種類の異性体を得た。そのうち5つは Na 間距離が 4.9 Å 以上の Na⁺(H₂O)₆ Na⁺型イオン対構造であり、2つは、Na 間距離は 3.4-3.6 Å だが Na₂ が分極している Na₂(H₂O)₆ 型構造であった。裸の Na₂ の結合距離の計算値は 3.038 Å である。最安定構造は Na⁺(H₂O)₆ Na⁺型で Na と Na(H₂O)₆ の解離極限より 21.8 kcal/mol 安定であった。図 3 に最安定構造からの反応のエネルギー関係を示した。活性化エネルギー 16.2kcal/mol の遷移状態を経て、反応熱 78.2kcal/mol の (NaOH)₂(H₂O)₄H₂ 型生成物へ至る経路があり、障壁を解離極限からの安定エネルギーで越えられるため冷えた Na(H₂O)₆ からでも反応は進行する。大きな反応エネルギーは H₂ の結合エネルギーによっている。図 4 に最安定構造、遷移状態、IRC の途中の HOMO を示した。HOMO は Na 原子負イオンの 3s, 3s と OH の σ* の同位相混合、NaH の σ と OH の σ* の逆位相混合で、反応は水和電子を捕捉した Na⁻ によるプロトン引き抜きで始まる反応で、途中 NaH 型の構造を経る機構である。エネルギーの高い異性体からは NaH を部分構造に持つ局所安定構造を経る経路も得られている。最終生成物 (NaOH)₂(H₂O)₄ の断熱イオン化ポテンシャルは 7.5eV であった。実験の光イオン化エネルギーは 3.45eV であることから、Na 原子と水和 Na との反応で H₂ を生成する経路はエネルギー的に開いているが、イオン化光のエネルギーが足りずに、生成物の質量スペクトルに観測されていないものもあると考えられる。

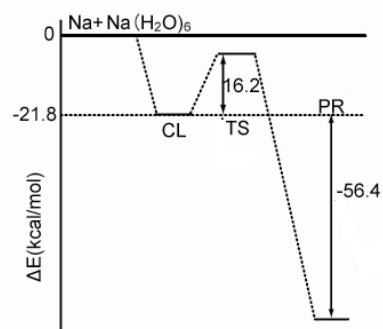


図3 Na+Na(H₂O)₆→(NaOH)₂(H₂O)₄.H₂のエネルギー関係

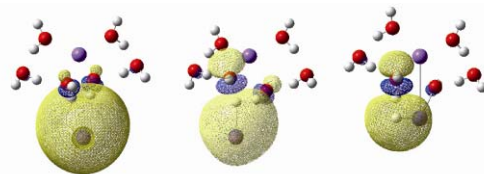


図4 Na..Na(H₂O)₆、遷移状態及び遷移状態から生成物への IRC 上の構造での HOMO

[Na₂,Na₃の反応] 2つの Na の分極、電荷分離が重要で、NaH 型部分構造を持つ経路がエネルギー的に有利であることが分かったが、Na クラスタやバルクの Na でも同様かを調べるため、予め電荷分離していない Na₂,Na₃ と水との反応の研究を進めている。検討した反応式を図 5 にまとめた。分子式や TS_A 等の記号の下の数字は、解離極限を基準としたエネルギー(kcal/mol)を表す。Na₂+2H₂O では一つの Na に偏って水和し Na₂ が分極した最安定構造から、NaH を生成する経路(反応1)と、水が二つの Na を架橋した異性体から直接 H₂ が解離する経路(反応2)の遷移状態が得られたがいずれも解離極限より 3kcal/mol 以上高かった。一方、Na₃+2H₂O は、Na₂⁻-Na⁺(H₂O)₂ 型最安定構造から H 転移を経て H₂ を生成する経路(反応3)の遷移状態が得られたが、H 転移の障壁(TS_C)が解離極限より 12.1kcal/mol 高かった。現在、大域的なポテンシャル面の計算と水和数依存性の検討を進めている。

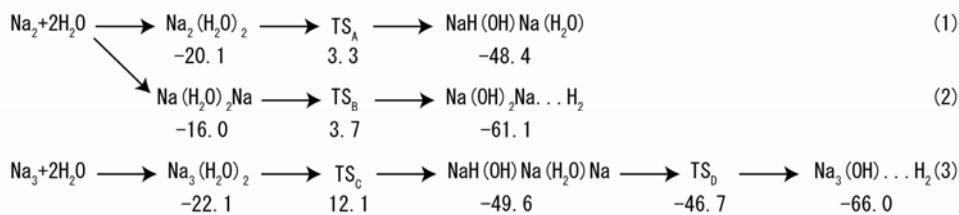


図5 Na₂+2H₂O 及び Na₃+2H₂O の反応経路とエネルギー