

## 4P085

### かご状シロキサン分子内水素分子生成反応に関する AIMD 計算による研究

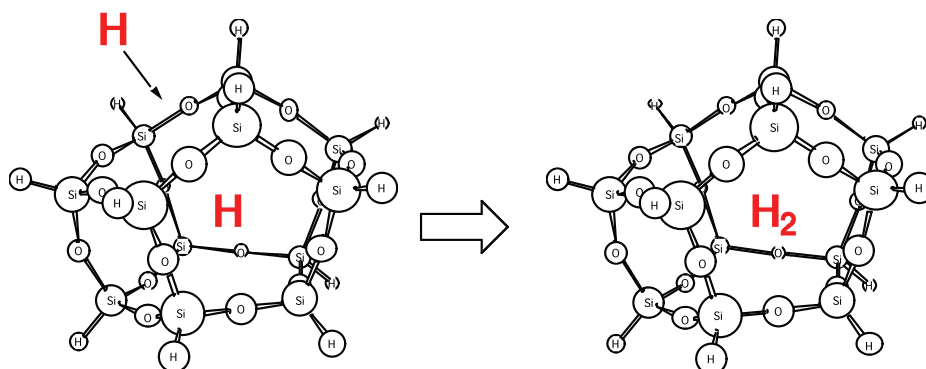
(群馬大院工\*、北大院理\*\*)○工藤 貴子\*、武次 徹也\*\*

**【序】** かご状シロキサンの一種であるシルセスキオキサン(POSS),  $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ ;  $n = 4, 6, 8, 10, \dots$  ( $T_n$ ) は下図に示す様に高対称性構造を有し優れた機能性化合物として知られ多くの研究がなされている。我々はこの POSS や類縁化合物の生成過程や性質について調べているが、最近そのかご構造を利用した水素貯蔵あるいは分子篩としての機能性開発を目的として水素分子挿入反応についての研究を始めている。その研究の発展として、今回は二つの水素原子を段階的に挿入した後のかご内部での水素分子生成反応に関する研究結果を紹介する。方法は *ab initio* 分子軌道法および *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法を用いた。

**【計算方法】** 分子の構造最適化は基本的には HF/6-31G\* レベルで行い、水素分子生成反応の AIMD 計算に用いた波動関数は水素分子の  $\sigma_{\text{H-H}}$ ,  $\sigma_{\text{H-H}}^*$  の二電子二軌道を考慮した CASSCF(2,2)により計算した。AIMD 計算では、立方体構造の  $T_8$  ( $O_h$  対称性) と、それより大きなかご構造分子で 8 員環と 10 員環の面から構成される  $T_{12}$  ( $D_{2d}$  対称性) の二種類の POSS を水素分子生成の反応場とした。また、あらかじめ一つの水素原子を内包したかご構造に二番目の水素原子を挿入する方法 (初期条件) は、

- (1) ある面より水素原子挿入の遷移状態からそっと押し込む
- (2) かごの外側 (挿入面上 2.5 Å の距離) から、水素原子挿入のエネルギー障壁よりやや大きな運動エネルギーを与えてぶつける

の二通りの方法を用いた。(2)のエネルギーは  $T_8$  では 60 kcal/mol、 $T_{12}$  では 23 kcal/mol である。また、AIMD 計算の時間ステップは 0.3 fs とした。更に、エネルギーの各基準振動モードへの分布を見るために振動マッピング解析を行った。尚、プログラムは Gamess を使用した。



**【結果と考察】** 予備計算の結果、水素原子を  $T_8$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{12}$  およびあらかじめ水素原子一個を内包したこれらのかご分子内部に挿入するのに必要なエネルギー障壁は予想どおり全てのサイズのかごで水素分子挿入の障壁より低かった。この結果は、もしかご内部での水素分子形成が可能であれば、原料となる水素原子から挿入する方が水素分子を挿入するよりエネルギー的に有利であることを示唆している。

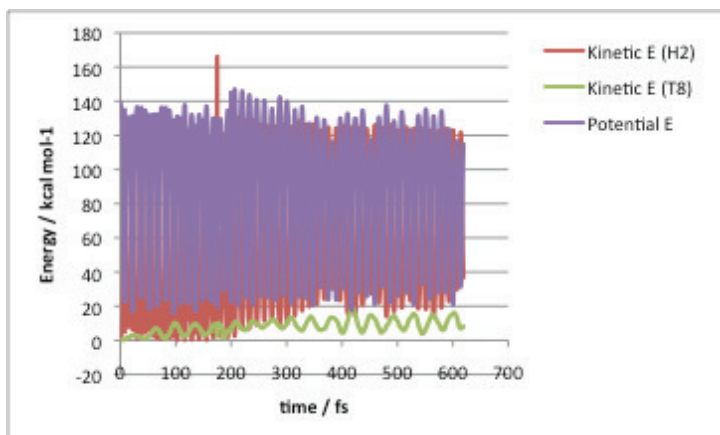


図 1 H@ $T_8$  + H 反応、初期条件(1)における各種エネルギー変化

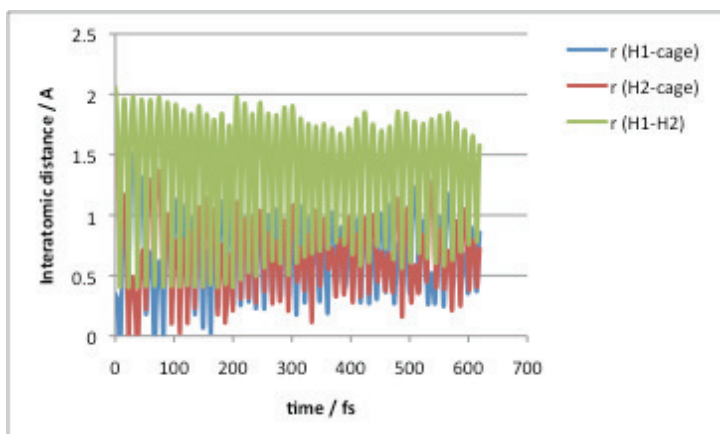


図 2 H@ $T_8$  + H 反応、初期条件(1)におけるかご-水素間、水素-水素間距離変化

初期条件(1)の下、 $T_8$  中へ二つの水素原子を挿入した場合の AIMD 計算の結果を図 1 と 2 に示した。これらより、二つの水素原子はかご内部で何度も激しく衝突を繰り返す、次第にお互いの距離を狭めている様子が見える。また、水素原子からかごへのエネルギー移動も時間がたつにつれて緩やかに起こっている (図 1)。

これに対し、かごの外から比較的大きな運動エネルギーを与えて二番目の水素原子を挿入した場合は、二回の衝突後に最初に内包されていた水素原子はかごの外に押し出されてしまった。これはかごの形状が比較的単純な筒構造であるためと考え、より複雑な構造を持つ  $T_{12}(D_{2d})$  について調べることとした。その結果、初期条件(1), (2) のどちらの場合も、水素原子のかご外部への押し出しは起こらず、図 1, 2 と同様な変化が見られた。

これらの結果より、かごの大きさと形状の両方がかご内部での反応には重要であると予想される。また、水素原子からかご部分へのエネルギー移動はかごのサイズが大きいため  $T_8$  の場合より遅いことが判った。

以上の結果より、POSS のかご内部に段階的に水素原子を挿入後水素分子を生成させる反応はかごへのエネルギー移動が予想したよりも遅いものの十分に可能であると考えられる。振動マッピングの結果は当日発表する予定である。