

2P120

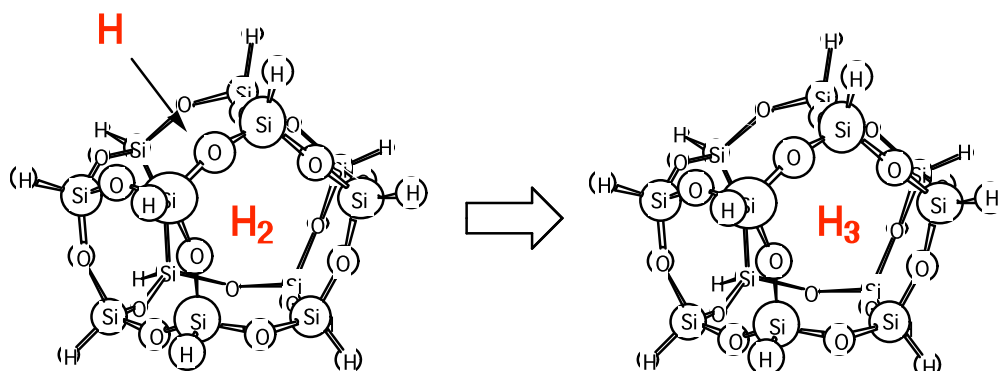
かご状シロキサン分子内水素分子生成反応に関する AIMD 計算による研究

(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。近年我々は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、更にはかご内部での水素分子生成反応についての研究を進めている。その研究の発展として、今回は、前回の一個の水素分子生成の結果を踏まえ、更に複数の水素分子生成反応を調べる手始めとして、水素分子を包摂したかごに水素原子を挿入した時の反応 ($\text{H} + \text{H}_2@T_n$, $n = 8$ and 12) の研究結果を報告する。方法としては *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】 分子の構造最適化と AIMD 計算は 6-31G* 基底関数を用いた UHF レベルで行なった。AIMD 計算で3つの水素原子の反応場となるホスト分子には、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 を用いた。

また、あらかじめ一つの水素分子を内包したかご構造に三番目の水素原子を挿入する方法 (初期条件) についても、前回と同様 (1) 水素原子挿入の遷移状態 (ほぼ面上) 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。AIMD 計算のタイムステップは 0.3 fs とした。尚、プログラムは Gamess を使用した。



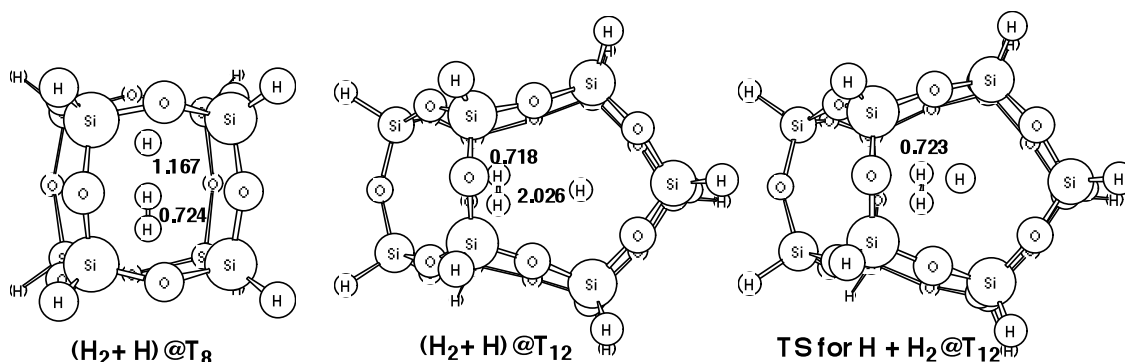


図 1 UHF/6-31G*レベルで求めた H₃ 包摂体と遷移状態構造

【結果と考察】(1) H + H₂ 分子系：3つの水素原子は H₃ 分子としては安定構造を作らないことが知られているが、かご構造の内部で進行する反応の最終生成物としての包摂体の安定性、および H + H₂ 分子系へのかごの影響を調べるため、かごに入っていない場合とかご内部に存在する場合について構造最適化を行った。まず、かごがない場合には水素分子と水素原子が約 3.5 Å 離れた直線構造が得られ、分子と原子との間に相互作用は見られないことを確認した。

次に、T₈ と T₁₂ のかご中での H + H₂ 分子系の状態を調べた結果を図 1 に示す。T₈ 中の包摂体は図 1 にある様に線形構造のみが見つかり、この構造は反応系である水素原子と H₂@T₈ より 51.4 kcal/mol 不安定であった。これは、H₂@T₈ が反応前の H + H@T₈ より 71.3 kcal/mol も安定であった場合と対照的である。また、かご構造が小さいため分子と原子の距離はフリーの場合よりかなり接近している。一方、T₁₂ では図 1 中央にある様に、水素分子と水素原子が T 字型に配位した包摂体を得られた。直線型も十分に可能なかごの領域があるにもかかわらず、T 字、直線（短、長）の三通りの初期構造からの構造最適化は全てこの構造に落ち着いた。反応前の水素原子と水素分子包摂体(H₂@T₁₂)の状態より 15.1 kcal/mol 不安定であり、かごが相対的に大きいため T₈ の包摂体と比べて不安定度は小さい。

以上の事から、H + H₂ 分子系の幾何配置はかごの形状や大きさにも依存するが、かご内ではフリーの場合より不安定になることが示された。

(2) H + H₂@T_n 反応の AIMD 計算：H + H₂ は反発的なポテンシャルを持つが、かご内部では両者は衝突を繰り返して水素交換反応が起こることが期待される。AIMD 計算により、H₂@T₈ への水素原子の挿入は直列的な挿入のみ可能であり、T 字型（側面から）の挿入では H にたとえ大きな運動エネルギーを与えてもかごの外に押し出されることが示された。初期条件 (1) による挿入では H + H₂ 分子系は図 1 左の様な直線構造をほぼ保ったまま上下動したが、条件 (2) では水素分子と水素原子との間の原子交換の様子が見られた。H + H₂@T₁₂ の AIMD 計算の結果については当日発表する。