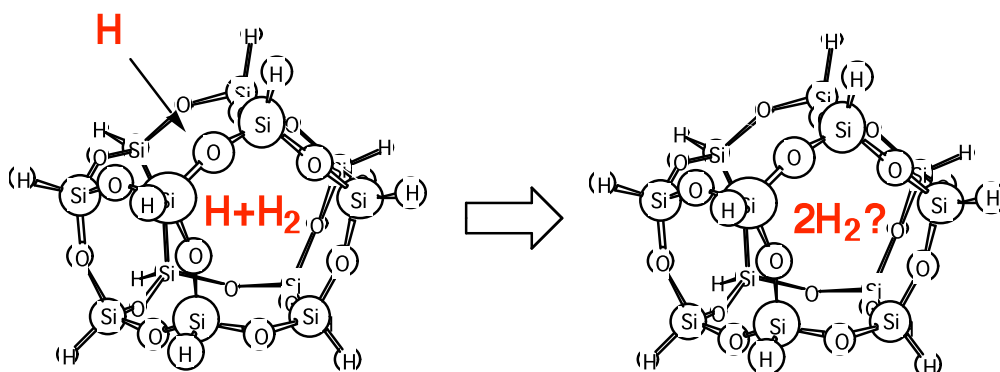


1P112

かご状シロキサンを反応場とした水素分子生成過程の AIMD シミュレーション

(群馬大院工*、北大院理**) ○工藤 貴子*、武次 徹也**

【序】 シロキサンの一種であるかご状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多面体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。前回までに、水素原子 2 個¹ および 3 個 (水素原子と水素分子が各々一個存在する系) からの水素分子生成の過程を調べて来たが、今回はその発展として、あらかじめ水素原子と水素分子を一個ずつ包摂したかごにさらに水素原子を挿入した時の反応 ($\text{H} + (\text{H} + \text{H}_2) @\text{かご} \rightarrow 2\text{H}_2 @\text{かご}$) のシミュレーション結果を報告する。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(d) 基底関数を用いた HF および CASSCF(2,2) レベルで行なった。但し、CASSCF の活性空間は二個の水素原子から形成される σ および σ^* 軌道と、それらを占める二個の電子から構成されるものとした。更に、停留点の相対エネルギーは最適化構造を用いた MP2/6-31+G(d,p) レベルでの一点計算より求めた。

AIMD 計算で 4 つの水素原子の反応場となるホスト分子には、これまでと同様に立方体構造の 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、あらかじめ水素原子と水素分子の一個ずつを内包したかご構造に四番目の水素原子を挿入する方法 (初期条件) については、基本的には前回までと同様で (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が、挿入の遷移状態が存在しない場合には挿入面の重心やその延長線上 2.5 Å から水素原子を挿入した。初期条件 (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。

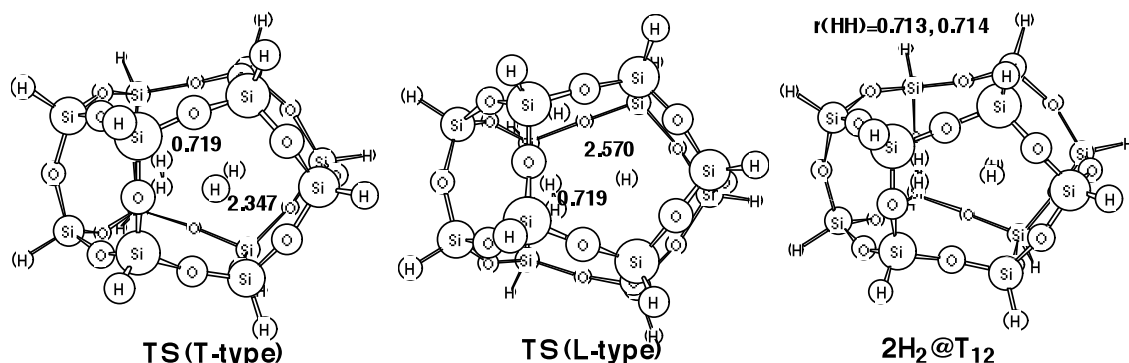


図 1. HF/6-31G(d) レベルで求めた $H + (H + H_2) @ T_{12} \rightarrow 2H_2 @ T_{12}$ 反応の二種類の遷移状態構造 (左と中央) と包摂体構造 (右) (長さの単位は Å)

【結果と考察】 (1) $2H_2$ 分子系：上図に示した様に、 $(H + H_2) @ T_{12}$ のかごに 4 番目の水素原子を挿入する遷移状態は 2 種類見つかった。いずれも 10 員環の面から挿入するものでほぼ同等の安定性であるが、L 型の方が T 型より HF/6-31G(d) レベルで 0.3 kcal/mol, MP2/6-311+G(d,p)//HF/6-31G(d) レベルで 0.1 kcal/mol とわずかに安定であった。また、互いにねじれた位置を取る 2 つの水素分子の包摂化合物は反応系である、 $H + (H + H_2) @ T_{12}$ 、と比較すると HF/6-31G(d) レベルで 75.7 kcal/mol, MP2/6-311+G(d,p) //HF/6-31G(d) レベルで 99.5 kcal/mol 安定であった。

一方 T_8 の場合は、包摂体の $2H_2 @ T_8$ では、2 つの水素分子はかご中で直列に並んだ構造を取り、この内包反応は 46.4 (HF) および 70.3 (MP2) kcal/mol の発熱反応である。この構造に至る遷移状態構造については求める事が出来なかったが、その代わりに $(H + H_2) @ T_8$ の直線上に並んだ水素原子と水素分子に対して T 字型方向から水素原子をぶつけた際に、水素原子交換を起こす遷移状態の構造が求まった。

(2) $H + (H + H_2) @ T_n$ 反応の AIMD 計算：水素原子挿入の初期条件とかご構造の違いにより様々な反応が起こった。かご内の水素原子は 4 番目の水素原子と新たな水素分子を形成する傾向は強いが、4 番目の原子の持つ運動エネルギーの大きさやぶつける方向によっては既に存在している水素分子が壊れて水素原子の交換反応が起こったり、壊れた原子や水素分子がかごの外に押し出されてしまったりもする。水素分子の運動エネルギーの配分の様子なども含め、詳細については当日発表する。

1) T. Kudo, T. Taketsugu and M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 2679.