

2P036

超原子価ラジカル H_3O 及び NH_4 の溶媒和クラスターの理論研究
(首都大学東京) ○北山 清章, 岩瀬 響, 間宮 正輝, 橋本 健朗

Theoretical study of solvation clusters of hyper valence radicals,

$\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Kiyooki Kitayama, Hibiki Iwase, Masaki Mamiya,

Kenro Hashimoto

【序】 H_3O 、 NH_4 は、溶液での溶媒和電子の輸送体としての興味などから注目されているが、分子論的情報は少なく、クラスターでの研究が待たれている。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ については、電子スペクトル (富宅 (分子研))、赤外スペクトル (石内、藤井 (東工大)) が測定され、我々も電子スペクトルの構造依存性の理論研究を報告した。一方、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ では分光学的研究はほとんど進んでおらず、理論の先導が期待されている。本研究では (i) $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0-2$)の構造と電子状態、ポテンシャル面と反応性を量子化学計算し、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と比較して両クラスターの性質を理解すること、(ii) $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ でこれまで説明できていない赤外バンドを解明することを目的とした。

【方法】 量子化学計算は Gaussian09 を使い、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで行った。安定構造、遷移状態、解離経路の探索には GRRM 法を用いた。AIM 解析は Hartree-Fock レベルで行った。非調和振動解析は、4E06 で報告する方法で行った。

【結果と考察】 H_3O は C_{3v} 対称、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ は水素結合を一つ持つ C_s 対称構造であった。 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ には、 H_3O が H_2O に挟まれた 232 型異性体が 1 つと、端に H_3O がある 322 型異性体が 4 つあった。図 1 に示した 322 型構造が最安定で、232 型が最も高くエネルギー差は 0.93 kcal/mol である。一方、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ では、 $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_3$ (343) 型が、 $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{NH}_3$ (433) 型より 1.16kcal/mol 安定で H_3O とは異なっている。図 1 の 322 型 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ の電子状態は、SOMO と AIM 解析による Bond Path から水素結合していない H 同士を余剰電子が仲立ちする surface bound 型の水和電子であることが解る。

表 1 に、溶媒和エネルギー ΔE_s 、クラスター内水素移動の活性化エネルギー $\Delta E_{\text{HT}}^\ddagger$ 、水素原子解離 ($\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{H} + (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$) の活性化エネルギー $\Delta E_{\text{HD}}^\ddagger$ と反応熱 ΔE_{HD} を示した (kcal/mol)。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の値も示してある。 H_2 脱離の活性化エネルギーは 10.1 (H_3O) と 22.3 (NH_4) kcal/mol、 H_3O の傘反転の障壁は 4.1 kcal/mol であった。

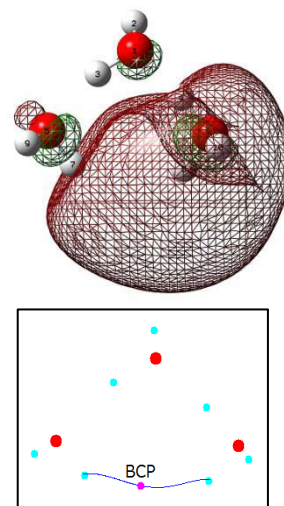


Fig.1. $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ の最安定構造(322 型)
上図...SOMO
下図...AIM 解析で得られた水素-水素間の Bond Path

ΔE_s は、1:1 では共に 8 kcal/mol ほどだが、溶媒が 2 分子となると H_3O ではやや非加法的で約 19 kcal/mol となる。余剰電子の水和が非加法性の原因と考えられる。 $H_3O(H_2O)_n$ の $\Delta E_{HT}^\#$ は $NH_4(NH_3)_n$ と比べて半分以下で、また 1.55($n=1$)、0.78($n=2$) kcal/mol と減少する。 $\Delta E_{HD}^\#$ も水分子数の増加とともに減少し、 $n=2$ では 0.31 kcal/mol まで減って、水素移動よりも低くなる。対照的に $NH_4(NH_3)_n$ では 12-14 kcal/mol でほぼ一定である。 $H_3O(H_2O)_2$ では余剰電子を捕捉する OH が 1.049Å まで伸びていて、余剰電子によるプロトンの引き抜き機構で H が解離する。この機構は $Na(H_2O)_n$ の水素解離と似ているが、 H_3O の方がずっと低い。 ΔE_{HD} が、 $H_3O(H_2O)_n$ と $NH_4(NH_3)_n$ で最も異なる。前者ではサイズに依らず約 20 kcal/mol の発熱反応であるのに対し、後者では溶媒和で約 4 kcal/mol の吸熱である。低い障壁と併せて $H_3O(H_2O)_n$ では容易に解離が起きて生成したとしても極短寿命と考えられる。一方 $NH_4(NH_3)_n$ では十分な内部エネルギーがないと解離せず、裸の NH_4 で 13ps の寿命が溶媒和で 1 μ s 以上に伸びる実験事実とも調和的である。

表 2 に $NH_4(NH_3)$ の非調和振動数を示した。ポテンシャル面の原点は C_{3v} 対称性を持つ遷移構造である。Mode1 は分子間の H 移動、Mode5 は N-N 間伸縮、Mode16,17 は全対称 N-H 伸縮、Mode18-21 は非対称 N-H 伸縮である。図 2 に 1K でシミュレートした振動回転スペクトルを示した。最も強い 3260 cm^{-1} のピークが実験の 3270 cm^{-1} のバンドと非常によく一致している。この振動は mode17 の全対称 N-H 伸縮で帰属は調和解析と一致するが、他モードとの相対強度が大幅に改善された。

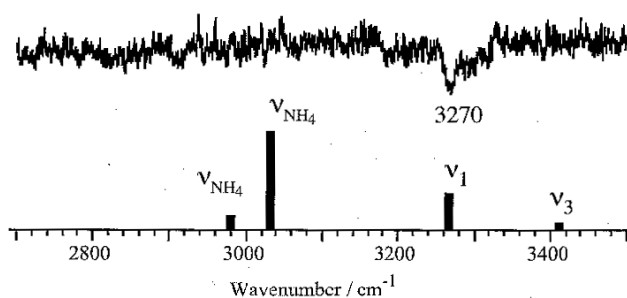


Table 2. $NH_4(NH_3)$ の非調和振動数(cm^{-1})

Mode	VSCF	V-CISDT	調和
1	370	38	-
5	477	387	545
16	3228	3300	3251
17	3268	3260	3307
18	3394	3513	3438
19	3382	3488	3438
20	3410	3537	3455
21	3409	3536	3455

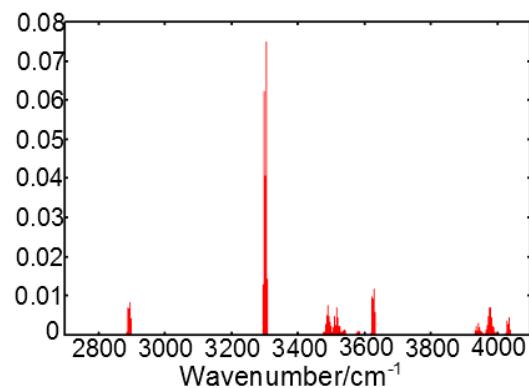


Fig.2. $NH_4(NH_3)$ の IR スペクトル 左上図...実験 左下図...調和解析 右図...非調和解析

Table 1. $H_3O(H_2O)_n$ と $NH_4(NH_3)_n$ のエネルギー関係

n	ΔE_s	$\Delta E_{HT}^\#$	$\Delta E_{HD}^\#$	ΔE_{HD}
$H_3O(H_2O)_n$				
0			2.54	20.90
1	8.21	1.55	1.89	19.01
2	19.31	0.78	0.31	19.55
$NH_4(NH_3)_n$				
0			12.50	0.18
1	8.12	4.08	13.81	-4.30
2	15.58	4.19	13.23	-3.48