

2P065

量子化学計算による NH_4 ラジカルの水和クラスターの研究

(首都大学東京) ○松島彬子・橋本健朗

Quantum chemical study of $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ cluster radicals

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Akiko Matsushima, Kenro Hashimoto

【序】 プロトン化アミンに電子再結合して生成するラジカルは、生体内での溶媒和電子の発生源の一つと考えられ、その溶媒和クラスターは分子論的情報を得るための標的である。しかし最も簡単なモデル系である NH_4 ラジカルの水和クラスターでも、未だ実験、理論の両面で研究は進んでいない。そこで本研究では、 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造、電子状態、イオン化エネルギー、電子遷移エネルギー等のサイズ依存性を量子計算で研究し、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と比較して、特徴を明らかにすることを目的とした。

【方法】 MP2/aug-cc-pVDZ で構造を最適化し、調和振動解析で安定構造であることを確認した。陽イオンも同レベルで計算し、断熱イオン化エネルギーを得た。低い励起状態へ垂直遷移エネルギーは、MRSDCI/aug-cc-pVDZ 法で計算した。

【結果と考察】 (1) 構造 図 1 に $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n (n=1\sim 6)$ の各サイズでの最安定構造とその SOMO を示した。最初の水は NH を受容した水素結合を形成するが、水が 2 つ以上では水同士の水素結合を多く持つ構造が安定となる。更に 3 つ以上になると環状の水素結合ネットワークを持つ水クラスターに NH_4 が取り込まれた構造が安定である。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ の水素結合していない NH の解離は 18.9 kcal/mol 以上の吸熱反応で、クラスターが安定に存在すると考えられる。また、 $\text{NH}_3\text{-H}_3\text{O}$ 型の異性体はなかった。 NH_3 のプロトン親和力が H_2O より大きいと考えられる。さらに水合したクラスターでは、 H_3O を持つ水素移動構造はあるものの、 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ より 15 kcal/mol 以上高い。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ はできるだけ多くの $\text{NH}\cdots\text{N}$ 水素結合を有する対称性の高い構造が最安定で、 NH_4 の溶媒和構造は溶媒に依存する。

(2) 電子状態 SOMO のサイズ依存性から、溶媒和のごく初期には NH_4 の周囲で不対電子分布が広がるが、溶媒数が 4 を超えると NH_4 から離れた不対電子が水クラスター表面に捕捉さ

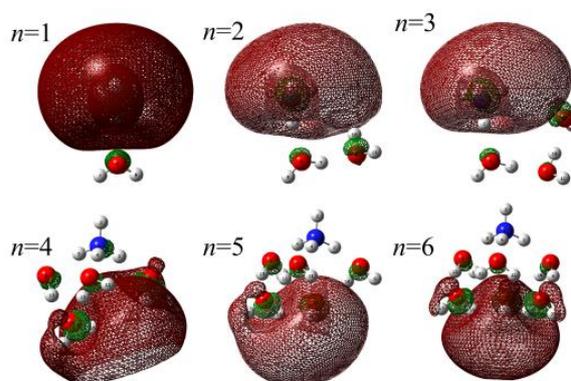


図 1. $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n (n=1\sim 6)$ の構造と SOMO の等値面図 (isovalue=0.02 bohr^{-1.5})

れ $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n(e^-)$ 型イオン対状態になる。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ では不対電子の局在化は遅く、このサイズ領域では1中心1電子の広がった状態[1]であり、電子状態も溶媒で異なっている。

(3) 溶媒和エネルギー 表1に $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の溶媒和エネルギーを示した。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})$ の安定化エネルギーは5.5kcal/molで、水二量体の水素結合エネルギーとほぼ等しい。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n(n=2\sim 6)$ の水和エネルギーはこの値を水素結合の数だけ倍したものより大きく、水分子数に対して非加成的である。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ の水和エネルギーは水素結合数からの単純予想値16.5

n	$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$
1	5.5	8.1
2	13.7	15.6
3	23.4	24.0
4	32.9	32.3

表1. $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の溶媒和エネルギー(kcal/mol)

kcal/molより約7 kcal/mol大きく、多体効果が安定化に大きく寄与していると考えられる。

(4) イオン化エネルギーと電子遷移エネルギー 図2に $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ のイオン化エネルギー(IE)と垂直遷移エネルギー(TE)を、 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ のIEとともに示した。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ のIEは溶媒和とともに減少するが、 $n=4$ 、5で3.04 eVに収束して $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ のIEと重なる。また $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ のIEも $n=4$ でほぼ溶質に依存しない。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{M}=\text{Alkali Atom})$ で知られている n が4以上でのIEの溶質非依存性[2]が、 $\text{M}=\text{NH}_4$ でも成り立っている。

2P 型状態へのTEは $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ では構造を反映して分裂するが、最低TEは n が2以上でほぼ一定である。一方 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の3つのTEは、一中心一電子様電子状態を反映して(擬)縮退したまま、徐々に減少する。

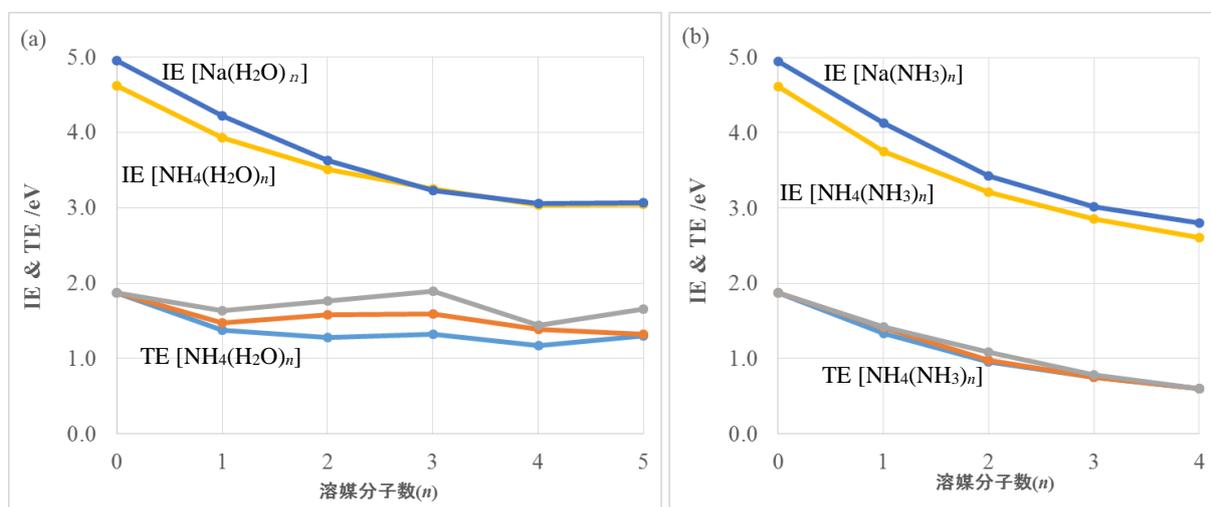


図2. (a) $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n, \text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n(n=0\sim 5)$ のイオン化エネルギーと $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n(n=0\sim 5)$ の電子遷移エネルギー
(b) $\text{Na}(\text{NH}_3)_n, \text{NH}_4(\text{NH}_3)_n(n=0\sim 4)$ のイオン化エネルギーと $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n(n=0\sim 4)$ の電子遷移エネルギー

[1] K. Digoku, N. Miura, K. Hashimoto, Chem. Phys. Lett. 346(2001)81.

[2] K. Fuke, K. Hashimoto, S. Iwata, In I. Prigogine and S. A. Rice eds. Advances in Chemical Physics 110, Chap.7, pp.431-523, John Wiley and Sons, 1999.