

2P066

## 理論計算に基づく $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ 、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n (n=0-2)$ クラスターの比較研究

(首都大学東京大学院) ○ 小野 克真, 北山 清章, 橋本 健朗

### Quantum chemical study of $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ and $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n (n=0-2)$

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○ Katsuma Ono, Kiyooki Kitayama, Kenro Hashimoto

**【序】**  $\text{H}_3\text{O}$  は溶液中での溶媒和電子の発生源や輸送体と考えられているが、分子論的情報は乏しい。本研究では、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  とその等電子系で分光研究が蓄積されている  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  の構造、電子状態、反応性を理論計算し、比較により両クラスターの性質を理解する事を目的とした。

**【方法】** 量子化学計算は Gaussian09 プログラムを用い、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。

**【構造とエネルギー】** 図 1 に各クラスターの安定構造と溶媒和エネルギーを示した。 $\text{NH}_4$  は  $T_d$ 、 $\text{H}_3\text{O}$  は  $C_{3v}$  対称で、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$  と  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  は  $\text{NH}_4$  や  $\text{H}_3\text{O}$  がドナーの水素結合を持つ構造であった。

$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  では、 $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_3$  (343) 型と、 $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{NH}_3$  (433) 型の二つの異性体があり、343 型が 1.2kcal/mol 安定であった。一方  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$  には、 $\text{H}_3\text{O}$  が  $\text{H}_2\text{O}$  に挟まれた 232 型異性体が 1 つと、端に  $\text{H}_3\text{O}$  がある 322 型異性体が 4 つあった。

322 型 H2a が最安定、232 型 H2b が最も高いが、差は 0.93 kcal/mol である。

**【電子状態】** 不対電子の分布は  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$  を核とするリュードベリー型電子状態を示したが、電子運動の平均半径は、2.61 Å(N)、2.24 Å(O) で  $\text{NH}_4$  の方がより広がっている。溶媒和により不対電子分布は空間的にさらに拡散するが、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$  では水素結合していない H が不対電子を捕捉し始め、その OH の向きが 322 型の各異性体で異なっている。

**【反応】** (1) 異性化、(2) H 原子脱離、(3)  $\text{H}_2$  分子脱離を研究した。(1)  $n=1$  の水素移動の障壁はそれぞれ、4.1(N)、1.6(O) kcal/mol で H1 は A1 より異性化しやすい。一方、 $\text{A2b} \rightarrow \text{A2a}$ 、 $\text{H2a} \rightarrow \text{H2b}$  の障壁は 2.7、4.2 kcal/mol で溶媒が増すと  $\text{NH}_4$  では下がり  $\text{H}_3\text{O}$  で上がる。大小関係も逆転した。

(2) 図 2 に、H 原子脱離の NH、OH 距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を示した。最安定構造のエネルギーを揃えて描いた。両クラスターとも前期解離型で、(i)  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$  はほぼ等熱だが溶媒和するごとに大きな吸熱になるのに対し、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  は  $n$  が増しても何れも約 20 kcal/mol 発熱である、(ii)  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  は、後期障壁で  $n$  とともに活性化エネルギーが増すのに対し、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  は、前期障壁で活性化エネルギーも H2b で 0.31 kcal/mol にまで低下する。 $\text{NH}_4$

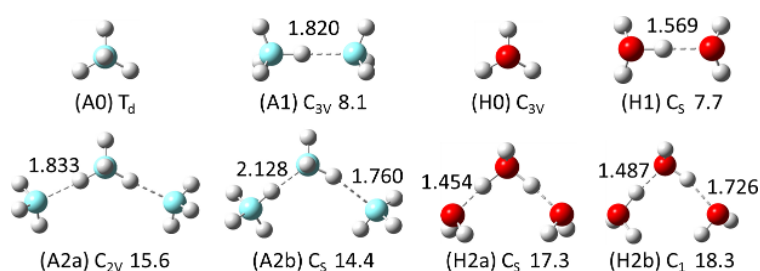


図 1.  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  と  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  の安定構造と点群、水素結合距離 (Å)、溶媒和エネルギー (kcal/mol) も記した。

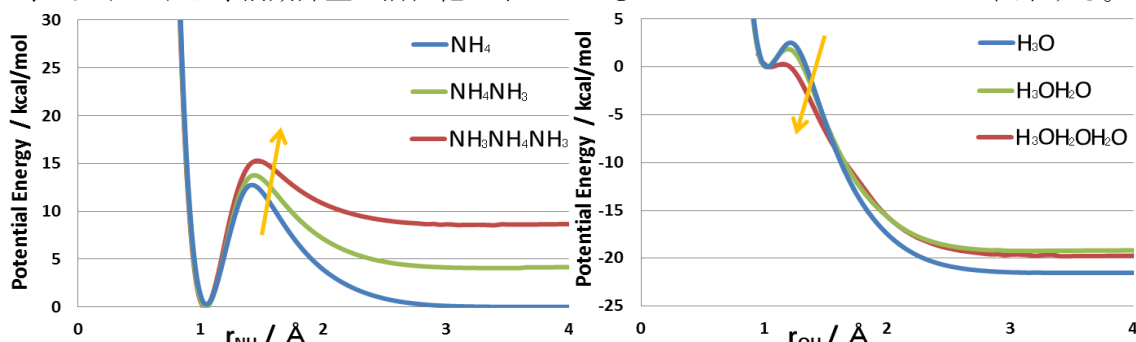


図 2.  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  と  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  のポテンシャルエネルギー曲線

からの H 解離の溶媒和による吸熱化と障壁の増加は、裸の NH<sub>4</sub> で 13ps の寿命が溶媒和で 1μs 以上に伸びる実験事実と調和的である。H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のエネルギー関係は、さらに数個の水分子での無障壁化と容易な解離、実験的な補足の困難さを示唆している。また NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub> では H 解離が異性化より障壁が高いのに対し、H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>1,2</sub> は逆である。

表 1 に H 原子解離の反応熱(ΔE<sub>HD</sub>(n)、式 1)と活性化エネルギー(ΔE<sup>#</sup><sub>HD</sub>)を示した。

$$\Delta E_{HD}(n) = E[SH(S)n] - E[S(S)n] - E(H), (S = NH_3, H_2O) \quad (式 1)$$

図 3(a)のダイアグラムのように、NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の ΔE<sub>HD</sub>(n)、断熱イオン化エネルギー IE(n)、NH<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の H<sup>+</sup>親和力 PA(n)、H 原子のイオン化エネルギー IE(H)を用い、(式 2)となる。

$$IE(H) = \Delta E_{HD}(n) + IE(n) + PA(n) \quad (式 2)$$

同様な式が H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> にも書ける。IE(n)、PA(n)も表 1 に示した。IE(H)の計算値は 13.59 eV である。NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> とも溶媒数の増加により PA は増加し、IE は減少する。NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の PA の増加量は IE の減少量より大きく、NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>+H<sup>+</sup>から見たクラスターの準位が下がって反応が発熱から吸熱へと変化する。一方、H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> は水和の進行に伴う PA の増加量と IE の減少量がほとんど変わらないため、発熱反応のままである。

(ii) NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> の活性化エネルギー(ΔE<sup>#</sup><sub>HD</sub>)は、裸でも 12.5kcal/mol と高く、溶媒和で 1.5kcal/mol 程度ずつ増加する。H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> では裸で 2.5kcal/mol と低いのに、水和でさらに減

少する。反応物から遷移状態への NH の伸びは 0.38(n=0)、0.38(n=1)、0.43(n=2) Å、OH の伸びは 0.20(n=0)、0.17(n=1)、0.10(n=2) Å であった。相対的な意味で後期障壁型の NH<sub>4</sub> の解離は溶媒和でさらに遅い遷移状態となり、前期障壁型の H<sub>3</sub>O の解離はさらに早い遷移状態になる。図 4 に、脱離する H 原子を中心にして描いた不對電子の動径分布関数を示す。NH<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>NH<sub>3</sub> では、安定構造から遷移状態へ電子分布が大きく変化するのに対し、H<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>O では電子分布の変化が小さく、それぞれ後期障壁型、前期障壁型となる電子的な理由を示している。また、ここには示していないが、溶媒数が 0 と 1 の時とも比較すると NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> では溶媒数の増加に伴い反応物と遷移状態のグラフが遠ざかる。一方で、H<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>O では溶媒数の増加に伴い反応物と遷移状態のグラフが近づく。この違いが、溶媒が増えることによる反応機構変化を電子論的に裏付けている。

(3)H<sub>2</sub> 脱離の活性化エネルギーは 22.3 (NH<sub>4</sub>)と 10.1(H<sub>3</sub>O) kcal/mol であり、H 脱離の活性化エネルギーよりずっと高かった。また NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> では 10kcal/mol 以上の、H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> でも 2(n=0)~5(n=2)kcal/mol の吸熱反応であり、生成物は H 原子解離の遷移状態より高かった。

まとめると NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> では異性化、H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> では H 原子解離が起こりやすい。後者はクラスター外に染み出した不對電子を H<sup>+</sup>が捕捉する機構で進行する。

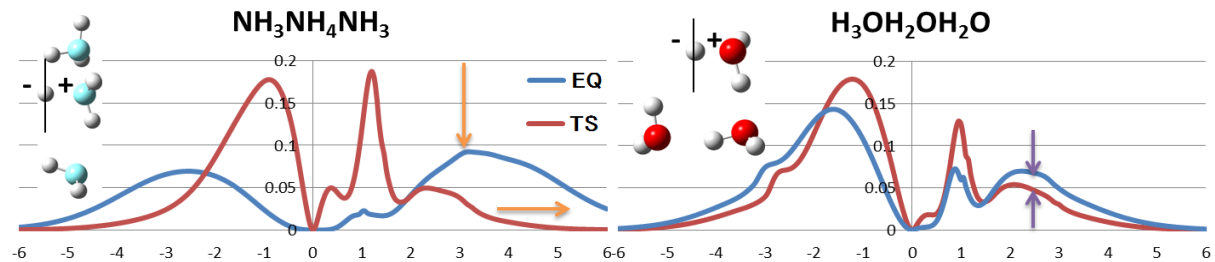


図 4. H 原子を中心として描いた不對電子の動径分布関数。青線が安定構造。赤線が遷移状態。

表 1. NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> と H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のエネルギー関係

|     | ΔE <sub>HD</sub> | ΔE <sup>#</sup> <sub>HD</sub> | PA    | IE   |
|-----|------------------|-------------------------------|-------|------|
| A0  | -0.18(-0.01)     | 12.48                         | 9.11  | 4.47 |
| A1  | 4.30(0.19)       | 13.76                         | 10.13 | 3.65 |
| A2a | 3.43(0.15)       | 15.30                         | 10.72 | 3.10 |
|     |                  |                               |       |      |
| H0  | -20.90(-0.91)    | 2.52                          | 7.35  | 5.33 |
| H1  | -19.01(-0.82)    | 1.87                          | 8.57  | 4.19 |
| H2b | -19.55(-0.85)    | 0.31                          | 9.12  | 3.62 |
|     | kcal/mol(eV)     |                               | eV    |      |

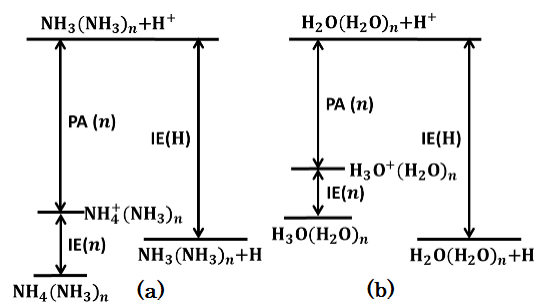


図 3. エネルギーダイアグラム (a) NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (b) H<sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>