

Mg⁺(NH₃)_n クラスターの電子状態と励起状態水素原子脱離反応に関する理論的研究

(都立大院理) ○大極光太、橋本健朗

【序】 溶媒和アルカリ土類金属クラスターカチオンは、溶液中における酸化還元反応、金属の溶解過程を微視的観点から解明するためのモデル系として盛んに研究されている。最近神戸大の吉田等により Mg⁺(NH₃)_n(n=1-4)の光解離スペクトルが観測され、以前我々はそこで起こる電荷移動反応のメカニズムを明らかにした。一方、n≤2のみで起こる水素原子脱離反応の発見に対しては、生成物の電子状態さえ十分に明らかではない。本研究では *ab initio* MO 法により、1:1 錯体 (Mg⁺-NH₃) について NH 結合距離 (R_{NH}) に対する基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を計算し、水素原子脱離の反応機構を調べた。また、Mg⁺(NH₃)_n(n=1-6)の溶媒による電子状態変化を、等電子系である Na(NH₃)_n、NH₄(NH₃)_n のそれと比較し解析した。

【方法】 n=6 までのクラスターについては MP2/6-31++G(d,p)法により構造最適化を行った。その遷移エネルギーと Mg⁺-NH₃ の PEC は、状態平均 CASSCF 法で得られた 1 電子軌道を用いた MRSDCI 法で計算した。

【結果と考察】 < 1:1 錯体の水素原子移動反応 > 図 1 に Mg⁺-NH₃ (C_s) の R_{NH} 距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を示した。R_{NH} 距離の他に Mg-N 距離、Mg-N-H 角度に対してそれぞれ 1.8~2.4Å、80°~140°の領域で計算し、最低エネルギー点のエネルギー値をプロットした。基底状態は Mg²⁺NH₂⁻(1¹A') + H に関連し、

R_{NH} が大きくなるにつれてエネルギーが上がるが R_{NH} ≈ 2.4Å 付近でほぼ一定になる。R_{NH} ≥ 2.5Å では Mg⁺[3²S]-NH₂[1²B₁]に相関する 2²A' 状態との擬交差により Mg⁺側から NH₂ 側への電子移動の電子状態変化が起こる。

Mg-NH₃ の平衡構造 (C_{3v}) における第一励起状態は E 状態で縮重しており、1つの NH 結合距離が伸びた C_s 対称性では 2²A'、1²A'' に対応する。1²A'' は解離極限でそのまま Mg⁺[3²P]-NH₂[1²B₁] 由来の Mg⁺NH₂(1³A'') + H に相関するが、2²A' は R_{NH} ≈ 1.6Å 付近で電子状態の性質が変化し、Mg⁺[3²S]-NH₂[1²B₁] に由来する Mg⁺NH₂(1³A') + H に相関する。一方、水素原子脱離反応は

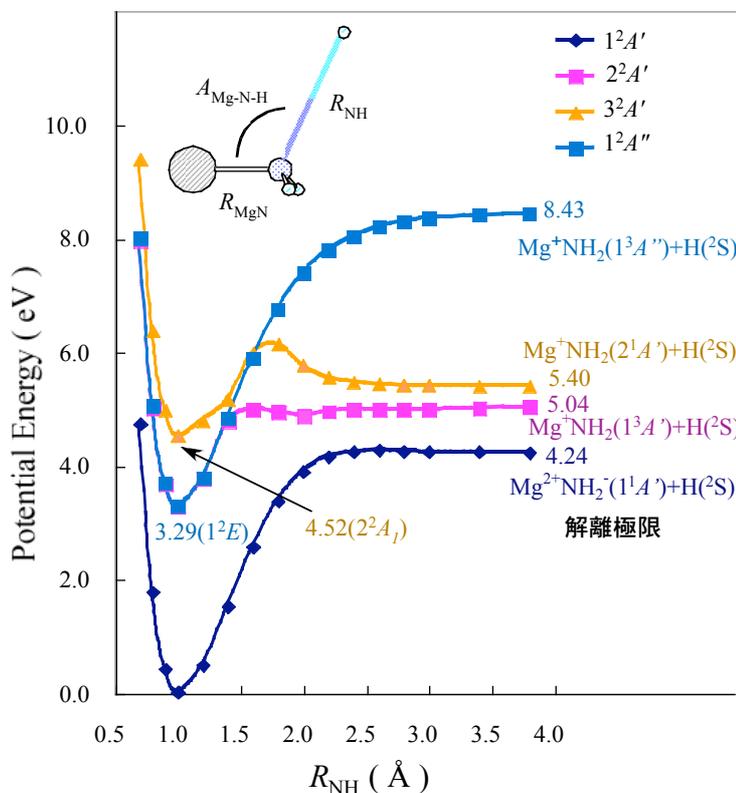


図 1 NH距離(R_{NH})に関する基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲線

主に Mg-NH_3 が $3^2A'$ (C_{3v} では 2^2A_1) 状態に励起された時起こるが、この状態では H 原子の解離に対して約 2eV のバリアがあるため直接反応は起こらない。解離極限のエネルギーを見てみると、 $1^2A'$ 状態 (4.24eV) は 1^2E 状態 (3.29eV) と 2^2A_1 状態 (4.52eV) への垂直遷移エネルギー (VTE) との間にあり、 $2^2A'$ 状態の解離極限 (5.04eV) は 2^2A_1 状態への VTE よりも上にある事から、水素脱離反応は 2^2A_1 状態 (4.52eV) に励起された後、基底状態 ($1^2A'$) に内部転換する事により起こる事がわかった。

< $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-6$) の電子状態 >

$\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-6$) では、 NH_3 分子によって価電子が外側に押し出され Mg^{2+} となり、できるだけ多くの NH_3 分子が非共有電子対を Mg^{2+} に向け直接結合する構造が最安定になる。図 2 に

$\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ の Mg を中心とした価電子の動径分布関数を示す。

$n=1,2,3$ では NH_3 分子数が増えるに従って価電子は徐々に外側へ広がるが、 NH_3 分子の反対側の空間が空いているため裸の

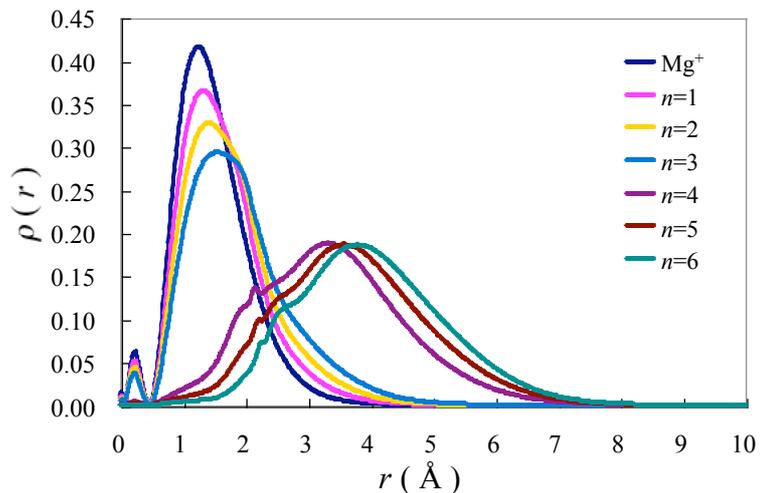


図 2 Mg原子を中心とした価電子の動径分布関数($\rho(r)$)

Mg^+ の場合と似た分布になる。一方、Mg が NH_3 に等方的に囲まれた構造を持つ $n=4,5,6$ では Mg-H 距離約 2.8Å より外側に約 70%以上の価電子が分布する。等電子系である $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-6$) と比較したところ、電荷により程度の違いはあるが、定性的に同じ電子状態変化が起こっていることがわかった。図 3 に基底状態における不対電子の動径分布の期待値 $\langle \text{Rd} \rangle$ と基底状態 (3^2S 型) から第一励起状態 (3^2P 型) への VTE の関係を $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-6$)、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$) の結果と併に示した。図中の整数は n の値である。 Mg^+ はカチオンのため Na、 NH_4 に比べて同じ n での $\langle \text{Rd} \rangle$ が小さく、 NH_3 分子が結合するにつれて急激に VTE の値が下がる。すなわち価電子の電子分布が広がると共に 3^2S-3^2P 型遷移エネルギーが小さくなり、また $\langle \text{Rd} \rangle$ が大きくなるとその変化は小さい。

(1) 金属(M)に直接結合する溶媒(S)が増える事により、価電子が金属から離れ、 $[\text{MS}_n]^+$ をコアとした 1 中心イオンペア状態になる、(2) n の増加に伴った電子状態変化を反映して 3^2S 型状態と 3^2P 型状態のエネルギー差が小さくなるという規則が、アルカリ金属と等電子系である分子やイオンにも適用できることがわかる。

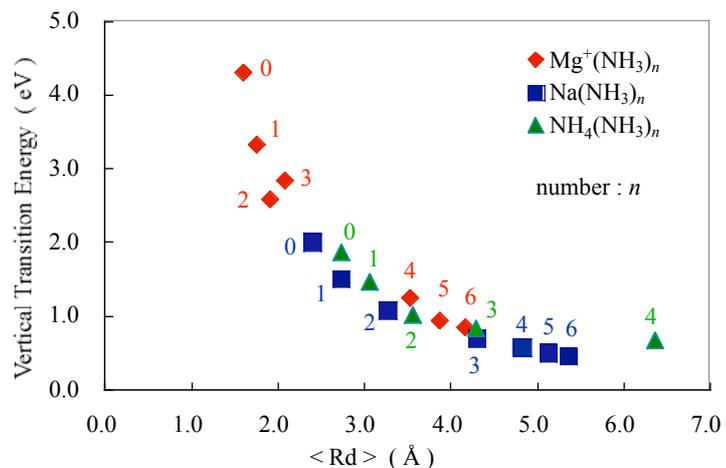


図 3 不対電子の動径分布の期待値 $\langle \text{Rd} \rangle$ と垂直遷移エネルギーの関係