

プロトン化アンモニウムクラスターの解析

(横浜市大理¹・原研²・JST PRESTO³)石橋 宏章¹・林 愛子¹・志賀 基之²・立川 仁典^{1,3}

【序】 液体や固体、結晶において、プロトン（水素）移動反応は重要な役割を担っている。例えば水溶液中でのプロトン（水素）移動反応は酸化還元反応に深く係わっているが、その詳細な機構は未だ十分に解明されていない。その理由の一つとして、プロトンは他の原子核と比べて軽いため、プロトン自身の量子性が重要となるためである。最近我々は、電子核混合系の全自由度を量子力学的に取り扱うため、分子軌道の概念をプロトンにも拡張させた「*ab initio* 多成分 (multi-component) 分子軌道法」の開発^[1]、および断熱近似のもとで核の量子効果に経路積分法を、電子状態に非経験的分子軌道法を用いる「*ab initio* 経路積分分子動力学 (Path Integral Molecular Dynamics: PIMD) 法」の開発^[2]を行ってきた。本研究では核の量子効果と共に温度効果も考慮出来る *ab initio* PIMD 法を用い、プロトン自身の量子効果が重要であると考えられるプロトン化アンモニウムクラスター N_2H_7^+ 、およびその重水素置換体である N_2D_7^+ の計算を実行し、骨格構造の変化、同位体効果を解析した。既に報告されているプロトン化水和クラスター H_5O_2^+ 、 H_3O_2^+ ^[3]との比較も行った。

【方法】 経路積分法では、図 1(b)に示すように、核の量子性を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計に従って古典粒子の集まり（ビーズ）として表現する。本計算において、 N_2H_7^+ では $\Delta t=0.1\text{fs}$ 、 N_2D_7^+ では $\Delta t=0.15\text{fs}$ とし、10000steps の熱平衡状態に達した後、40000steps 分の核配置をサンプリングした。温度は 300K に設定し、電子状態は MP2/6-31++G**レベルで評価した。

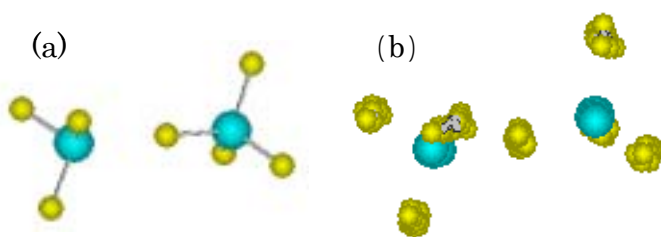


Figure 1. Schematic illustration of N_2H_7^+ cluster by (a) conventional MO (optimized equilibrium geometry) and (b) *ab initio* PIMD method (representative snapshot configuration)

【結果】 図 2 に(a) N_2H_7^+ および(b) N_2D_7^+ における NN 間距離 (R_{NN}) と二つの NH^* 間距離の差 (δR_{NH^*}) に関する二次元分布を示す。ここで H^* は、水素結合に関与している水素原子を表す。図 2 (a) と (b) を比較すると N_2H_7^+ では $\delta R_{\text{NH}^*}=0.0\text{\AA}$ 付近に分布が多く見られるのに対し、 N_2D_7^+ では $\delta R_{\text{ND}^*}=\pm 0.30\text{\AA}$ に分布のピークが見出された。これは、 N_2H_7^+ では H^* が NN 間の中心付近に多く分布するのに対して、 N_2D_7^+ の D^* はどちらかの N に偏った状態に多く分布することを示している。

原子核を点電荷として扱った従来の第一原理計算では、図 1(a)に示すように ($R_{\text{NN}}, \delta R_{\text{NH}^*}$) = (2.82Å, 0.71Å)に平衡構造を見出した。NN 間の中心に H*を固定して最適化計算を行ったところ、図 1(a)と比べて 0.86kcal/mol の障壁を見出した。つまりこの系で、H*に関するポテンシャルは、図 1(a)に示した構造で二つの極小を持つ二重井戸の形をとる。重水素に比べて水素の質量が軽いことから、水素の方がより大きな量子効果の影響を受ける。これらのことから、量子効果、温度効果を考慮することにより、 N_2H_7^+ の場合、中心の障壁を十分に超えるエネルギーを持ち、ポテンシャルが一重井戸のような分布を示したものと考えられる。一方、 N_2D_7^+ では完全に障壁を越えることは出来ず、ポテンシャルの影響を受けて中心の分布は減少し、二重井戸の場合と同様の分布を示した。

図 3 に N_2H_7^+ と等電子系であるプロトンの二水和クラスター(a) H_5O_2^+ および(b) D_5O_2^+ における、酸素間距離(R_{OO})および二つの OH 間距離の差(δR_{OH^*})に関する二次元分布^[3]を示す。平衡構造は、酸素原子間の中心に水素原子が位置した構造が得られた。図 3 を見ると、原子核を量子的に扱うことにより、 H_5O_2^+ における水素結合プロトンは、 D_5O_2^+ より大きく広がっているのがわかる。また H_5O_2^+ の R_{OO} の期待値は、 D_5O_2^+ の R_{OO} 期待値よりも長くなった。これは単一井戸ポテンシャルにおける OH 方向の非調和性に由来するものと考えられる。

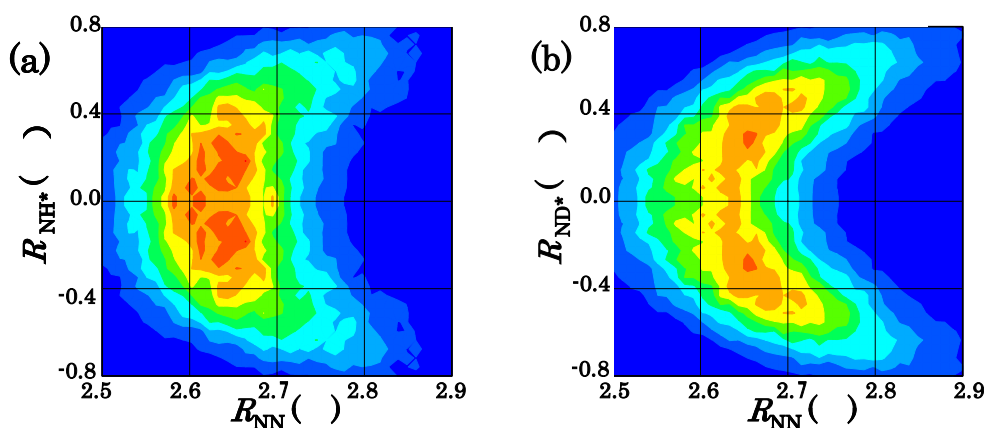


Figure 2: Two dimensional distribution of ($R_{\text{NN}}, \delta R_{\text{NH(D)}^*}$) for (a) N_2H_7^+ and (b) N_2D_7^+ .

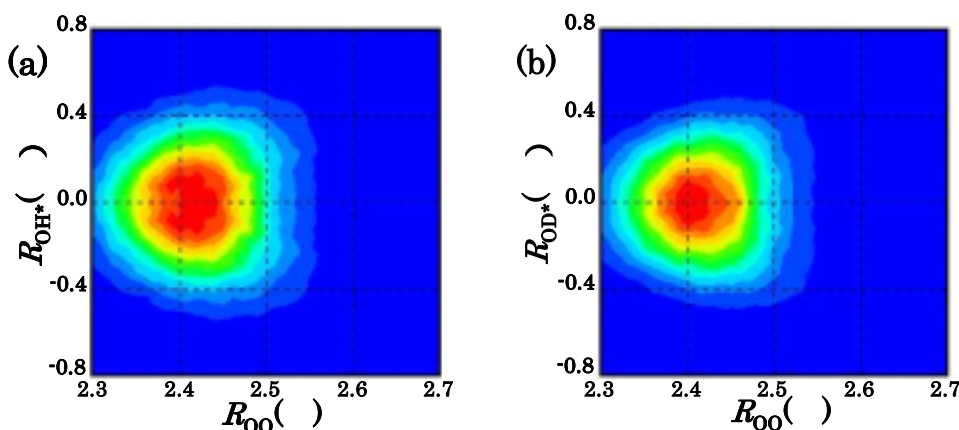


Figure 3: Two dimensional distribution of ($R_{\text{OO}}, \delta R_{\text{OH(D)}^*}$) for (a) H_5O_2^+ and (b) D_5O_2^+ .

[1] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002). M. F. Shibl, M. Tachikawa, O. Kuhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1368 (2005). [2] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, *J. Chem. Phys.* **115**, 9149 (2001). M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Chem. Phys.* **121**, 5985 (2004). [3] M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* (2005) in press.