

ab initio 経路積分法を用いた

アンモニウムクラスターイオンの理論的解析

石橋 宏章¹・林 愛子¹・志賀 基之²・立川 仁典^{1,3}

¹横浜市大院理(〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

²原研(〒110-0015 東京都台東区東上野 6-9-3)

³JST PRESTO(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

【緒言】 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。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* 経路積分分子動力学(PIMD)法」^[1]を用い、プロトン自身の量子効果が重要である、プロトン化アンモニウムクラスター-N₂H₇⁺、およびその重水素置換体である N₂D₇⁺の計算を実行し、骨格構造の変化、同位体効果を解析した。また、プロトン化水和クラスター-H₅O₂⁺, H₃O₂⁻^[2]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（ビーズ）の集まりとして表現する。本計算において、N₂H₇⁺では $t=0.10\text{fs}$ 、N₂D₇⁺では $t=0.15\text{fs}$ とし、10000step 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。

【結果】 平衡構造は図 1(a)および図 2 の × 印で示したように、どちらかの N に H* が偏った構造 (R_{NN} ,

$R_{\text{NH}^*}) = (2.71\text{\AA}, 0.48\text{\AA})$ となった。ここで、H* は、中心に位置する水素結合に関与している水素原子を表すとし、 R_{NN} を NN 間距離、 R_{NH^*} を二つの NH* 間距離の差とした。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、この系における H* に関するポテンシャルは、2 つの極小を持つ二重井戸の形をとる。図 2 には、(a) N₂H₇⁺ および (b) N₂D₇⁺ における、 R_{NN} と R_{NH^*} に関する二次元分布を示した。図 2 (a)、(b)を比較すると N₂H₇⁺ では $R_{\text{NH}^*} = 0.0\text{\AA}$ 付近を中心に分布し、N₂D₇⁺ では $R_{\text{ND}^*} = \pm 0.30\text{\AA}$ 付近に分布のピークを 2 つ見出すことができる。これは N₂D₇⁺ においては核の量子効果が弱くなるために完全には障壁を越えることができなかったためと考えられる。

Reference [1] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, *J. Chem. Phys.* **115**, 9149 (2001). M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Chem. Phys.* **121**, 5985 (2004). [2] M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11908 (2005)

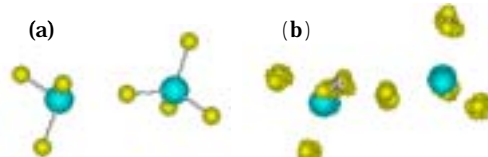


Figure 1. Schematic illustration of N₂H₇⁺ cluster by (a) conventional MO (optimized equilibrium geometry) and (b) *ab initio* PIMD method (representative snapshot configuration).

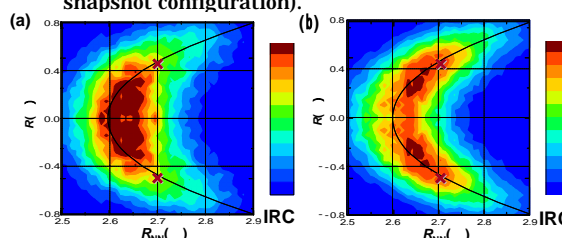


Figure 2. Two dimensional distribution of ($R_{\text{NN}}, \delta R_{\text{NH}(\text{D})^*}$) for (a) N₂H₇⁺ and (b) N₂D₇⁺. Crosses and circle indicate a point of equilibrium structure and TS, respectively.