

アンモニア 2 量体とアルゴンとの相互作用に関する理論的研究 (静岡理科大学)

○平山 弘和, 関山 秀雄*

1. はじめに

本研究室ではファンデルワールス力を含む分子間力で結合した分子クラスターの構造について非経験的計算により調べている。分子間力の実体を明らかにすることは、分子集団の動的な挙動を理解するうえで極めて重要である。これまで分子クラスターに関する非経験計算は、2分子クラスターに関するものが多く、3分子以上のクラスター[1]については、必ずしも多いとはいえない。これまで本研究室では、希ガスとアンモニアが作る3量体の系列について調べており、昨年までの情報化学討論会で3量体 Ar_2/NH_3 と He_2/NH_3 についてすでに報告してきた [2,3]が、今回は $\text{Ar}/(\text{NH}_3)_2$ の構造について報告する。

2. 計算方法および結果

2.1 $(\text{NH}_3)_2$ について

2.1 および 2.2 の計算は全て非経験的方法で、電子相関を考慮した MP2 法で行った。基底関数は Dunning らの aug-cc-pVTZ を用いた。さらに、クラスターにおける2つの NH_3 分子の構造はそれぞれ孤立分子のものに固定した。

図1に計算に用いた $(\text{NH}_3)_2$ のモデルを示す。窒素原子間の距離を R_3 、 $\text{N}1-\text{N}2$ 軸とそれぞれの NH_3 が持つ C_3 軸との角度を D_4, D_5 とする。図1中の $\text{H}1, \text{H}2, \text{N}1, \text{N}2$ は同じ平面に存在するようにしてある。

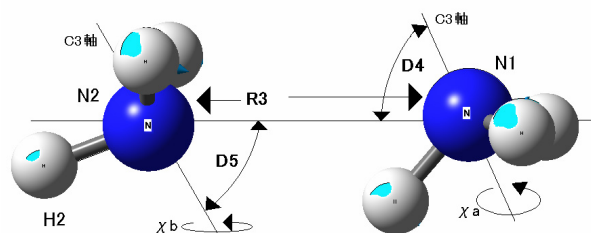


図1 $(\text{NH}_3)_2$ のモデル^{H1}

本研究ではこのモデルから以下のような手順で計算を進めていく。まず R_3, D_4, D_5 を最適化させる。その結果求められた D_4, D_5 で固定したまま、 C_3 軸のまわりにそれぞれのアンモニアを回転させて回転角 χ_a, χ_b を最適化する。このとき χ_a, χ_b の変化とともに最安定になる R_3 に変化がないかも

調べた。最終的に求められた安定構造は $(R_3, D_4, D_4, \chi_a, \chi_b) = (3.24^\circ, 96.5^\circ, 33.6^\circ, 0^\circ, 58^\circ)$ である (図2)。振動計算を行った結果、この構造が最安定であることがわかった。

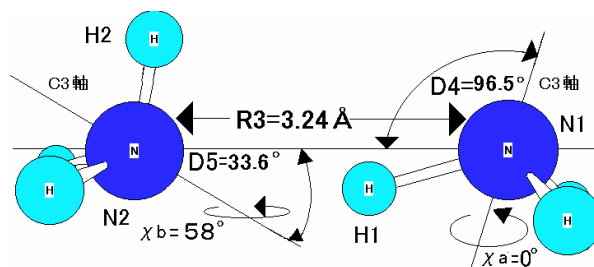


図2 理論計算で得られた $(\text{NH}_3)_2$ の最安定構造

2.2 $\text{Ar}/(\text{NH}_3)_2$ について

次に $\text{Ar}/(\text{NH}_3)_2$ の安定構造を調べる。

方法1: 図2で求められた、最安定構造を持つ $(\text{NH}_3)_2$ のまわりに Ar を回転させて相互作用エネルギーを求める (図3)。

まず $\text{N}1, \text{N}2$ の中間に原点 O を置き、2つの C_3 軸が作る平面上に O を中心として Ar を回転させて、安定になる Ar と O の距離および $\angle \text{ArON}2$ を求めた。このとき $(\text{NH}_3)_2$ の構造は変化しないものとする。

方法2: 構造がすでにわかっている2量体 Ar/NH_3 [4]のまわりに NH_3 を回転させて相互作用エネルギーを求める (図4)。 Ar/NH_3 の安定構造は変化しないものとする。

図4は図2にある $\text{N}1-\text{N}2$ 軸を X 軸にとってある。 X 軸と垂直になるように Y 軸があり、2つの C_3 軸は XY 平面上にある。原点にある $\text{N}1$ を含む NH_3 と Ar が2量体としての安定構造を作っている。同時に $\text{N}1$ を含む NH_3 と $\text{N}2$ を含む NH_3 の位置関係が図2と同じになるようにもしてある。

図中の $\text{H}1, \text{N}1, \text{N}2$ は XY 平面上にあるが、 $\text{H}2$ がその平面から回転する NH_3 の C_3 軸を中心に 2° ずれており、この条件も変化しないものとする。

XY 平面上に NH_3 を $\text{N}1$ を中心として 90° ずつ回転させるが、移動後の NH_3 に含まれる N は $\text{N}3$ と呼ぶことにする。すなわち $\angle \text{N}2\text{N}1\text{N}3$ は $90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ の3種類であり、 NH_3 が回転する前のももあわせて4種類の構造を調べることになる。

それぞれの角度について窒素間距離と、 D_5

*sekiyama@ms.sist.ac.jp

(N1—N2 または N3 軸と移動する NH₃ の C₃ 軸のなす角度) を最適化した。

方法 1 については, Ar の回転角が 90° で原点との距離が 3.5 Å であったとき安定構造となり, 相互作用エネルギーは -6.574×10^{-3} a.u. であった (図 5)。

方法 2 については NH₃ 同士の位置関係は図 2 と同じまま (つまり NH₃ に含まれる N は N 2 のまま D5 が 33.6° で窒素原子間距離が 3.24 Å) であったときが安定で相互作用エネルギーは -6.061×10^{-3} a.u. であった (図 6)。

3. おわりに

現在のところ図 5 のような構造が Ar / (NH₃)₂ の安定構造だと判明した。今後, 振動計算等をおこない詳細を検討する。また, 相互作用エネルギーの分割も行う予定である。

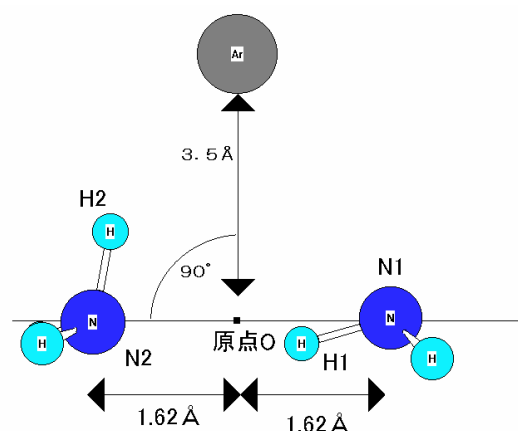


図 5 Ar を回転させた時の安定構造

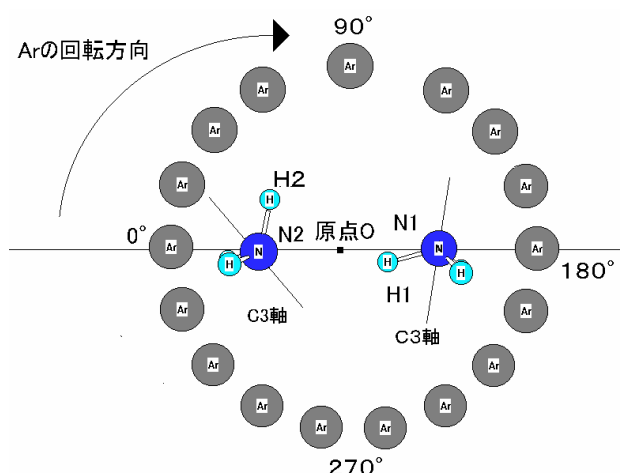


図 3 Ar を回転させるクラスターモデル

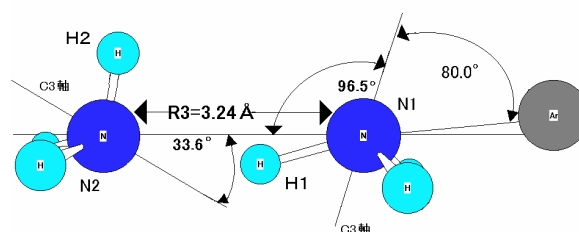


図 6 NH₃ を回転させた時の安定構造

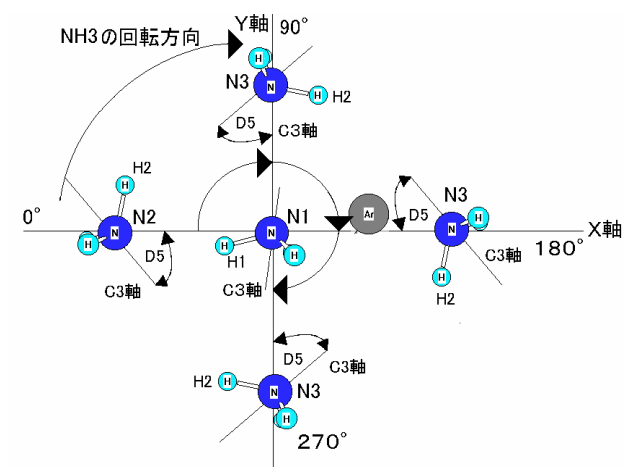


図 4 NH₃ を回転させるクラスターモデル

参考文献

- [1] J. van Wijngaarden, W. Jäger, J. Comput. Chem. **23** 199 (2002).
- [2] 高橋裕輔, 加藤真之介, 関山秀雄, 第 25 回情報科学討論会講演要旨集 (2002 年 11 月, 豊橋) pp.83-84.
- [3] 関山秀雄, 平山弘和, 高橋裕輔, 加藤真之介, 第 26 回情報科学討論会講演要旨集 (2003 年 11 月, 東京) pp.61-62.
- [4] 中山勇馬, 鈴木啓充, 渡辺武彦, 関山秀雄, 第 24 回情報科学討論会講演要旨集 (2001 年 11 月, 徳島) pp.141-142.