

## 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  $\text{Ar}_2/\text{NH}_3$  と  $\text{He}_2/\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  が持つ  $\text{C}_3$  軸との角度を  $D4, D5$  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。

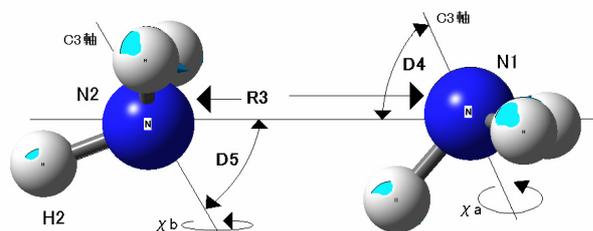


図1  $(\text{NH}_3)_2$  のモデル<sup>H1</sup>

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  $R_3, D4, D5$  を最適化させる。その結果求められた  $D4, D5$  で固定したまま、 $\text{C}_3$  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  $\chi_a, \chi_b$  を最適化する。このとき  $\chi_a, \chi_b$  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  $(R_3, D4, D4, \chi_a, \chi_b) = (3.24^\circ, 96.5^\circ, 33.6^\circ, 0^\circ, 58^\circ)$  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。

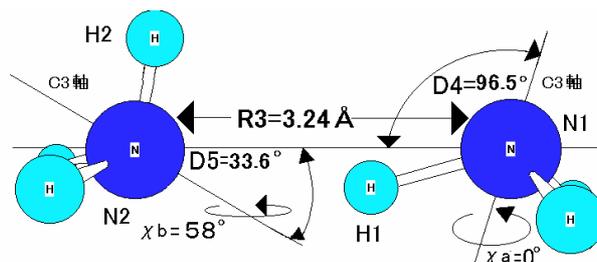


図2 理論計算で得られた  $(\text{NH}_3)_2$  の最安定構造

#### 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  $\text{Ar}$  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  $\text{O}$  を置き、2つの  $\text{C}_3$  軸が作る平面上に  $\text{O}$  を中心として  $\text{Ar}$  を回転させて、安定になる  $\text{Ar}$  と  $\text{O}$  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  $\text{Ar}/\text{NH}_3$  [4]のまわりに  $\text{NH}_3$  を回転させて相互作用エネルギーを求める (図4)。  $\text{Ar}/\text{NH}_3$  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  $\text{X}$  軸にとってある。  $\text{X}$  軸と垂直になるように  $\text{Y}$  軸があり、2つの  $\text{C}_3$  軸は  $\text{XY}$  平面上にある。原点にある  $\text{N}1$  を含む  $\text{NH}_3$  と  $\text{Ar}$  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  $\text{NH}_3$  と  $\text{N}2$  を含む  $\text{NH}_3$  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  $\text{XY}$  平面上にあるが、  $\text{H}2$  がその平面から回転する  $\text{NH}_3$  の  $\text{C}_3$  軸を中心に  $2^\circ$  ずれており、この条件も変化しないものとする。

$\text{XY}$  平面上に  $\text{NH}_3$  を  $\text{N}1$  を中心として  $90^\circ$  ずつ回転させるが、移動後の  $\text{NH}_3$  に含まれる  $\text{N}$  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、  $\text{NH}_3$  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、  $D5$

\*sekiyama@ms.sist.ac.jp

(N1—N2 または N3 軸と移動する NH<sub>3</sub> の C<sub>3</sub> 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  $-6.574 \times 10^{-3}$  a.u. であった (図 5)。

方法 2 については NH<sub>3</sub> 同士の位置関係は図 2 と同じまま (つまり NH<sub>3</sub> 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  $-6.061 \times 10^{-3}$  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 / (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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。

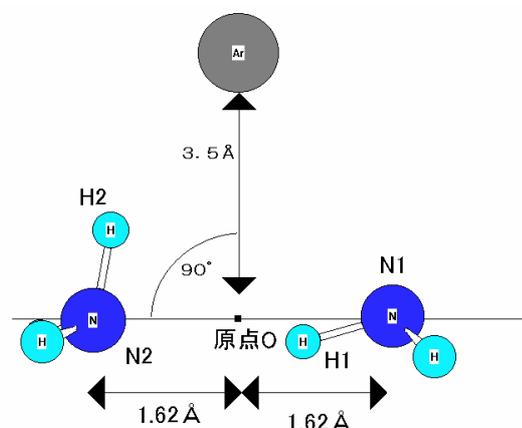


図 5 Ar を回転させた時の安定構造

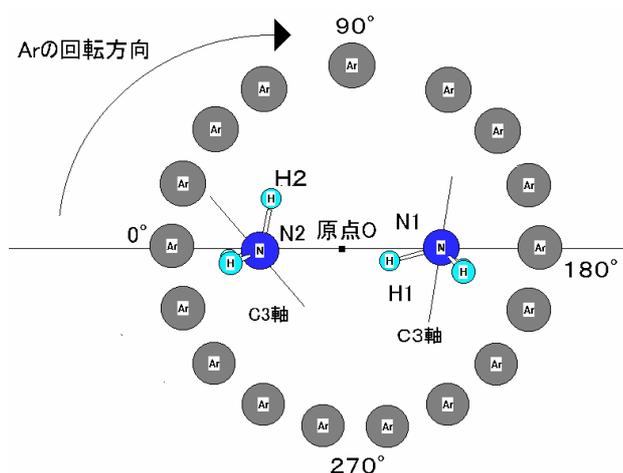


図 3 Ar を回転させるクラスターモデル

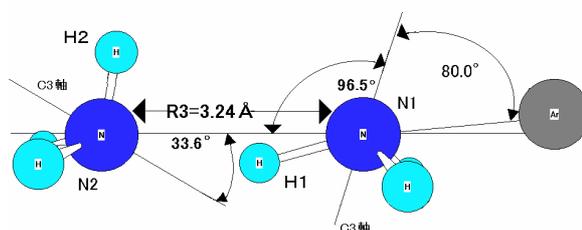


図 6 NH<sub>3</sub> を回転させた時の安定構造

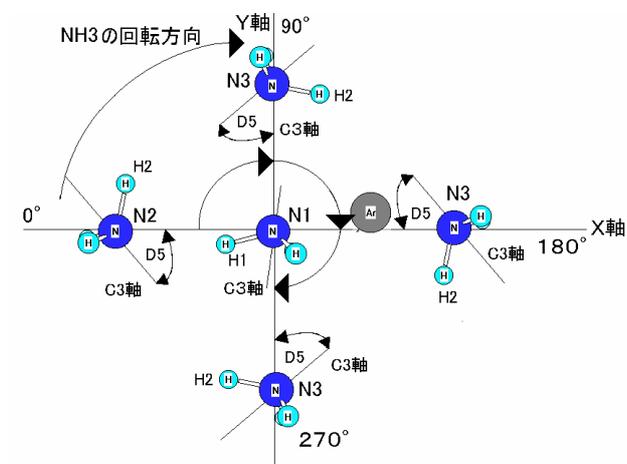


図 4 NH<sub>3</sub> を回転させるクラスターモデル

### 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.