

P1009

ハイブリッド型第一原理分子動力学法による超臨界水中の反応のダイナミクスと溶媒効果

阪大院・基礎工 ○高橋英明・堀 拓実・新田友茂

1. はじめに 超臨界水中では水素、水酸基のラジカルやイオンが絶えず生成、消滅しており、これらの分子種が反応に於いて大きな役割を担っていると考えられる。ラジカル反応とイオン反応のどちらが超臨界水の高い反応性を生み出しているのかを研究することは、反応の制御や新反応の開発にとって重要である。これまでに、実空間グリッドを用いた第一原理分子動力学法 (*ab initio* MD) により気相中の OH ラジカル / OH イオンとホルムアルデヒド分子 (HCHO) の反応をシミュレートし、これらの分子種の高い反応性を明らかにしてきた。さらに進んで超臨界水中での反応のダイナミクスや溶媒効果を研究するには、溶媒水分子を部分電荷を持った古典分子として扱い、反応する溶質分子を量子化学的に計算するハイブリッド型の分子動力学法を駆使するのが効果的である。今回、ハイブリッド型分子動力学法により、水中での OH ラジカルと HCHO から水素引き抜き反応 ($\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$) をシミュレートしたので報告する。

2. 計算方法 反応分子 (HCHO と OH ラジカル) の電子基底状態を局所密度近似 (LDA) に基づく密度汎関数法 (DFT) で計算し、ヘルマンファインマン力により原子核を運動させる。電子の波動関数は、平面波に比べて並列計算に有利な実空間グリッドにより表現する。また、254 個の溶媒水分子は TIP4P モデルで記述した。密度は 1 g/cm^3 、温度は 300 K とした。

3. 結果と考察 図1に示したのは、今回のハイブリッド型第一原理分子動力学シミュレーションの初期配置である。図2に反応系のポテンシャルエネルギーの時間変化を示した。気相の場合と初期配置、初期速度が同じであるにも関わらず、気相中と比べて、水溶液中では反応が遅れることが分かる。反応が起こってからはポテンシャルは顕著に下がってゆく。これは、反応物が大きく溶媒和されていることを示している (約 20 kcal/mol)。この計算から、水溶液中においても OH ラジカルとホルムアルデヒドの *no barrier* の反応経路が存在することが分かった。今後、超臨界水の条件で同様の計算を行う予定である。

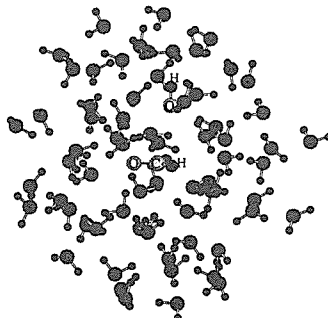


図1 分子動力学の初期配置。ホルムアルデヒドからの距離が 15 au 以内の水分子のみを描いた。密度は、 1 g/cm^3 、温度は 300 K 。

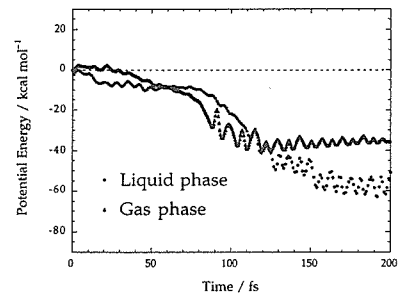


図2 気相中及び液相中における反応のポテンシャルエネルギーの経時変化。

P1010

第一原理分子動力学法による塩化メチルの $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応に関する研究

阪大院・基礎工 ○堀 拓実・高橋 英明・新田 友茂

1. はじめに 塩化メチル (CH_3Cl) の脱塩素化反応は $\text{S}_{\text{N}}2$ 機構によって起こり、その反応機構は他の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応に対するモデルケースとなる。我々は、実空間差分法を用いた非周期系第一原理分子動力学 (*ab initio* MD) プログラムを新規に開発した。本研究は、このプログラムを用いて求核種が水酸化物イオン (OH) の場合の塩化メチルの脱塩素化反応の機構を量子化学的に検討し、超臨界水中での反応特性の解明に役立てようとするものである。

2. 計算手法と結果 第一原理分子動力学法の特徴は、MDの各ステップで電子の基底状態を計算することにある。そのため、従来の経験的ポテンシャルを用いた古典分子動力学法では取り扱いが困難な化学反応のシミュレーションを行うことができる。電子の基底状態の計算には、Kohn-Shamの密度汎関数法 (DFT) を用いる。反応は $\text{S}_{\text{N}}2$ 機構を想定し、塩化メチルの炭素と塩素の距離 ($\text{R}(\text{C}-\text{Cl})$) と塩化メチルの炭素と水酸化物イオンの酸素の距離 ($\text{R}(\text{C}-\text{O})$) の差 ($\xi = \text{R}(\text{C}-\text{Cl}) - \text{R}(\text{C}-\text{O})$) を反応座標と定義した (図1参照)。反応座標 ξ が一定の条件で構造最適化を行い、反応座標に対するポテンシャルエネルギーの極小点の変化を計算した。結果を図2に示す。ポテンシャルエネルギーは $\text{R}(\text{C}-\text{O})$ が十分に遠い所を基準としている。図2において、水酸化物イオンが近づくにつれてポテンシャルエネルギーが下がり安定化されていくが、水酸化物イオンがある程度の距離まで近づくとポテンシャルエネルギーはほとんど平らになる。その後、 $\xi \approx 0.5 \text{ a.u.}$ を境にメチル基の Walden 反転が起こり、急激にポテンシャルエネルギーが安定化して反応が進行し、メタノール (CH_3OH) が生成する。この結果は、気相中における塩化メチルと水酸化物イオンの反応にほぼ *no barrier* の反応経路が存在することを示している。実際に、気相中の塩化メチルと水酸化物イオンの第一原理分子動力学計算を行ったところ、脱塩素化反応が起こったが、初期条件によっては水酸化物イオンの配向に関する barrier が生じた。また、上記の系 (気相) に水分子1個を加えた系のシミュレーションを行ったところ、同様にメタノールを生成し、水分子が生成物を安定化させることがわかった。

現在のところ、気相中あるいは1個の溶媒水分子を含んだ系についてのシミュレーション結果であるが、今後、溶媒水分子の数を増やし、QM/MM法を用いて超臨界水中でのシミュレーションを行う予定である。

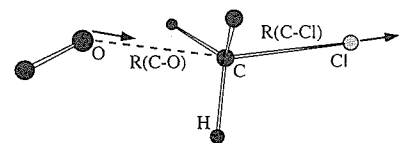


図1 $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{OH}^-$ 系と反応座標の定義

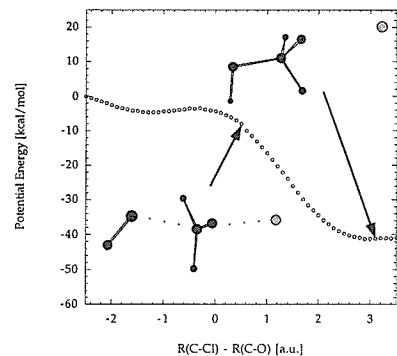


図2 $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{OH}^-$ 系の反応座標に対するポテンシャルエネルギー変化

1) R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985)