

ナトリウムクラスター—水反応の理論的研究

(首都大院理工) 橋本健朗、○木村有輝、小山暁

【背景と目的】 常温常圧での固体 Na と水の反応は高等学校で学習する基本反応だが、その機構は分かっていない。また Na 冷却型高速増殖炉における Na 漏洩事故では高温の液体 Na と水蒸気が反応するが、実験が困難なため理論研究が待たれている。分子レベルの情報として、Na 蒸気と水クラスターの衝突生成物を光イオン化により検出すると、Na 蒸気圧が高い場合にのみ水素分子が解離した生成物が得られることが知られている。一方我々の量子計算により、(i) Na 原子と水クラスターの反応で水素原子が解離する反応は水分子数 8 まででは約 15kcal/mol の障壁があり、クラスターからの水分子の蒸発がより低エネルギー(約 13kcal/mol)で進む、(ii) 高 Na 蒸気圧で観測された生成物は、水和 Na 原子ないし水和 Na 二量体の多重衝突によると考えられる、などが解ってきた。しかし、通常自発的かつ爆発的に進行する Na-水からの水素分子発生反応に関しては、反応に必要な原子・分子数すら不明であった。そこで本研究では Na_n クラスターと水 1 分子の反応(1)、その生成物と第二の水分子との反応による水素分子解離(2)に焦点を当て、エネルギー的に可能な経路が開く Na 原子数、エネルギー関係、反応の電子的起源と機構の解明に取り組んだ。



【方法】 計算は B3LYP/6-31++G(d,p)で行った。(1)の反応経路は複数あると考えられるため、まず $n=2,3$ で、(1)の前駆体、遷移状態及び反応物を大域的に計算し、 $n \geq 4$ の経路探索の指導原理、計算の優先順位を決めた。図 1 に $n=2$ のエネルギー関係を示す。エネルギーの基準は Na_2 と水分子の解離極限である。前駆体として 2 つの Na 原子の間に水分子が付加している架橋型 a と、1 つの Na 原子に水分子が付加している末端型 b があり、後者が 3.2kcal/mol 安定である。a と b の間の遷移状態のエネルギーは b(a) から見て 4.0(0.8)kcal/mol であった。前駆体からの水素転移した生成物 1 は非常に安定で、-30.5kcal/mol に位置する。a、b から 1 への障壁はそれぞれ 17.0、23.0kcal/mol で、架橋型前駆体の反応が有利である。 $n=3$ の場合においても同様の結果が得られたことから、架橋型前駆体からの経路を優先して $n=4-13$ についての反応経路探索を行った。得られたすべての遷移状態から IRC 計算により、異性体を含め前駆体—遷移状態—生成物を確認した。さらに $n=9,10$ に対して反応(1)の生成物と第二の水からの水素分子解離反応の遷移状態を探索し、IRC 計算により生成物、経路を確認した。

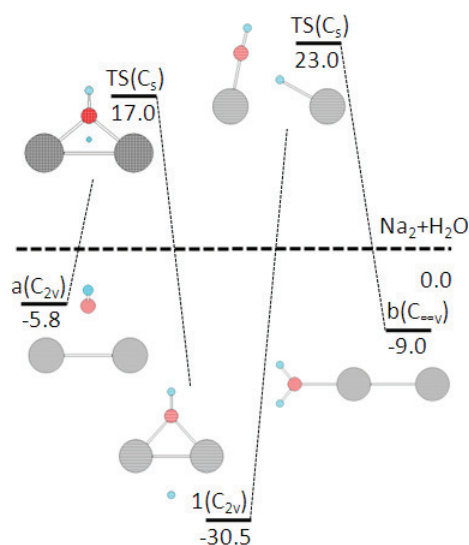


図 1 $n=2$ に対する反応(1)のエネルギーダイアグラム

【結果と考察】 反応(1)に関して $n=2-13$ のそれぞれに 2,5,2,6,3,3,4,15,9,12,16,13 通りの経路(遷移状態)が得られた。図 2 に最も低いエネルギー遷移状態をとる経路の前駆体の安定化(水和)エネルギー(ΔE_1)、遷移状態(ΔE_2)、生成物(ΔE_3)の各エネルギーを Na 原子数に対してプロットした。基準は Na_n クラスタと水の解離極限である。 ΔE_1 は、 $n \geq 4$ でほとんどサイズに依存せず約 -10 kcal/mol である。遷移状態のエネルギー(ΔE_2)は $n \geq 9$ で室温での並進運動エネルギーの平均値である

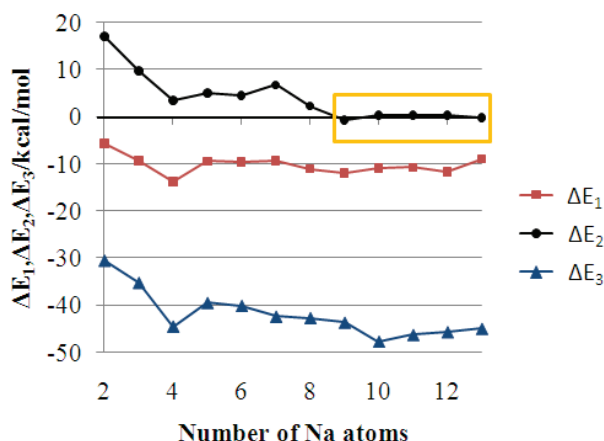


図 2 前駆体(ΔE_1)、遷移状態(ΔE_2)及び生成物(ΔE_3)の Na 原子数に対するサイズ依存性

0.6kcal/mol より低い値となり、特に $n=9,13$

では -0.7 及び -0.2 kcal/mol の負の値が得られた。したがって、反応(1)は通常条件で $n \geq 9$ の場合に自発的に進行しうる。また ΔE_3 から、(1)はいずれのサイズでも発熱反応で、 $n \geq 4$ では 40 kcal/mol を超えるほどの反応熱となった。最低障壁経路は、必ずしも安定化エネルギー(ΔE_1)が最大の前駆体からの反応ではない。しかし前駆体同士の異性化は ΔE_1 で十分越えられる障壁を持つので、実際には水が Na_n クラスタ上を移動し、また Na_n クラスタも形を変えながら、ある構造になった時に反応(1)が進行すると考えられる。

図 3 に $n=9$ に対する最低障壁経路の前駆体、遷移状態及び生成物の構造と電荷分布を示した。反応(1)は、水素転移反応とみなせる。遷移状態での分子軌道の解析から、 Na_n クラスタの HOMO から OH の反結合性 σ^* 軌道への電子移動が反応の電子的起源であることが解った。構造変化を詳しく見ると前駆体から遷移状態へは OH が伸びるが、 Na_9 クラスタの部分は主に図の上側に位置し反応中心に近い Na_4 の部分も、下側に位置し反応中心から離れた Na_5 の部分もわずかに変化するだけである。一方、遷移状態から生成物へはクラスタ全体が大きく構造を変えている。電荷分布から、転移する H の電荷は前駆体では $+0.06$ であるが生成物では -0.51 と H が大きく負に帯電することが解る。これは H の 1s 軌道が Na の 3s 軌道に比べエネルギーが低いためである。また、生成物は $\text{H}^-(\text{Na}^+)_2-(\text{OH}^-)$ の架橋型部分構造を持つ。

$n=9,10$ に対する反応(2)の障壁はいずれも、(1)の生成物と第二の水が結合した錯体から見て約 1 kcal/mol であった。これは(1)の反応熱や(1)の生成物への第二の水の結合エネルギーにより十分に越えることが可能である。また反応(2)は、負に帯電した H によるプロトンの引き抜き機構であることが解った。

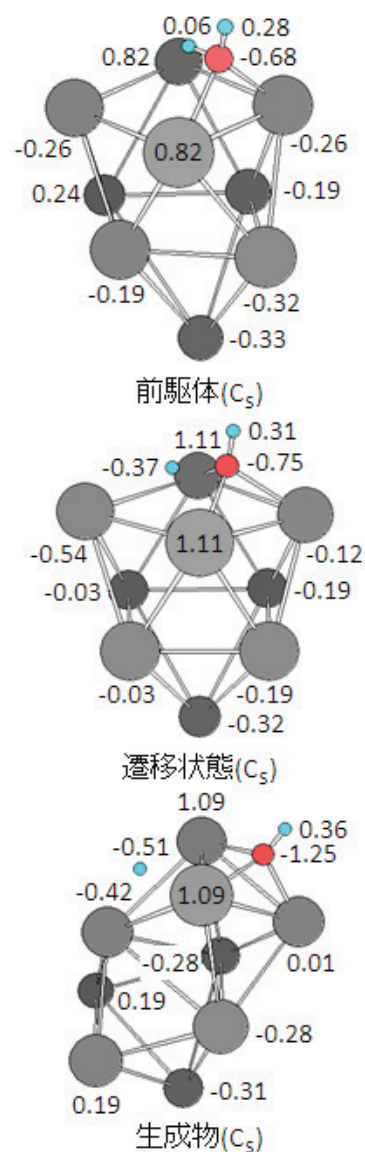


図 3 $n=9$ における前駆体(上)、遷移状態(中央)及び生成物(下)の構造と電荷分布