

3P040

亜臨界水中亜鉛クラスターの表面構造に関する分子シミュレーション
(理化学研究所・イノベーション推進センター1)

○畠山 允, 中村 振一郎¹

【緒言】

亜臨界水中 (温度~600K、圧力~10MPa) の亜鉛原子クラスターは、水や二酸化炭素を還元し、水素分子やギ酸を生成する [1]。その反応は亜鉛クラスター、亜臨界水、二酸化炭素のみを用いた単純なものだが、二酸化炭素からギ酸への変換効率は70%以上と高く、新規炭素固定法としての応用と反応効率改善が期待されている。その一環として我々は、亜臨界水中亜鉛クラスターによる水ないし二酸化炭素の還元機構解明に取り組んできた。特に、水還元で生じる水素を二酸化炭素還元反応物と予想される事から、全体解明に向けた一里塚として、亜鉛クラスターによる水還元機構に注目してきた。

実際の水還元 ($Zn_x + xH_2O \rightarrow x(ZnO) + xH_2$) に注目すると、反応前後で水素原子と亜鉛の価数が変化している為、亜鉛と水素原子が近接して電子移動が起き、併せて結合変化すると分かる。その反応機構は、亜鉛ヒドリド ($Zn-H$) 形成を伴った水の開裂と予想されるが ($Zn_x + x(H_2O) \rightarrow x(Zn-H) + x(OH) \rightarrow x(ZnO) + xH_2$)、亜臨界水中という実験条件の為に実験的な解析は困難である。本研究では、分子シミュレーションによってエネルギー変化を解析し、亜鉛ヒドリド形成の可否を解析した。

実際の計算では、亜鉛と水素原子の価数変化に対応出来るよう電子状態計算しつつ、動力学計算によって構造とエネルギーの熱平均を評価した。これは、反応条件である亜臨界水では誘電率とイオン積 ($K_w=[H^+][OH^-]$) が通常の水と異なり [2]、連続誘電体などでは水和環境の近似として不十分な為である。特にイオン積は通常の水の10~100倍となり、水から亜鉛クラスターへのプロトン供与及び亜鉛ヒドリド形成を促進する為、動力学計算による温度効果の取り込みと水溶媒の顕な考慮は重要と考えられる。

【計算方法】

動力学計算には CP2K パッケージを用い、電子状態と原子間力は Density Functional Tight-Binding を用いた。亜鉛ヒドリド形成を観察出来るよう拘束付き動力学計算を行い、反応座標上の拘束力と自由エネルギーの変化からヒドリド形成の可否を解析した。反応座標には、亜鉛ヒドリド形成と水の O-H 開裂 ($Zn_x + x(H_2O) \rightarrow x(Zn-H) + x(OH)$) を同時に観察出来るよう、2つを相互作用させた連結次元座標を用いた。具体的にはまず、何れの Zn-H、O-H ペアでもヒドリド形成と O-H 開裂が起きるよう、各 Zn-H、O-H ペア毎に配位数を計算し、その和を制御対象とした。配位数計算には有理関数を用いた文献 [3] を参照した。計算した Zn-H、O-H の配位数 (S_{Zn-H} 、 S_{O-H}) は下式で連結し、拘束する次元反応座標 ζ とした。

$$\zeta = \frac{S_{O-H} - S_{Zn-H}}{S_{O-H} + S_{Zn-H}} = \frac{\sum_{j=1} \left(\frac{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\alpha}{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\beta} \right) - \sum_{i=1} \left(\frac{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\gamma}{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\delta} \right)}{\sum_{j=1} \left(\frac{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\alpha}{1 - (r_{O_j-H}/d_{O-H})^\beta} \right) + \sum_{i=1} \left(\frac{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\gamma}{1 - (r_{Zn_i-H}/d_{Zn-H})^\delta} \right)}$$

【結果と考察】

反応座標 ζ に沿った自由エネルギー変化について、50個の H_2O に水和された Zn_{10} クラスターから得られた結果を Fig. 1 (a ; 温度 600K、圧力 10MPa、b ; 温度 300K、圧力 0.1MPa) に示した。結果から、反応座標 ζ の正側（～水素原子は水の酸素原子に近接）と負側（～水素原子は亜鉛に近接）のそれぞれにエネルギー局所安定状態が存在する事が分かった。O-H結合の開裂は $\zeta=0.5$ 付近で起こり (Fig. 2)、残ったOHは近傍の水からプロトンを供給され、亜鉛ヒドリドから離れていった。その際、亜鉛に近接した水素の原子電荷は僅かに負となり、水素の価数変化も確認出来た。当日は、反応座標をより細かく刻んだ滑らかなエネルギー曲線、及び HOMO-LUMO 幅のより小さい Zn_{20} クラスターによる結果を報告する。

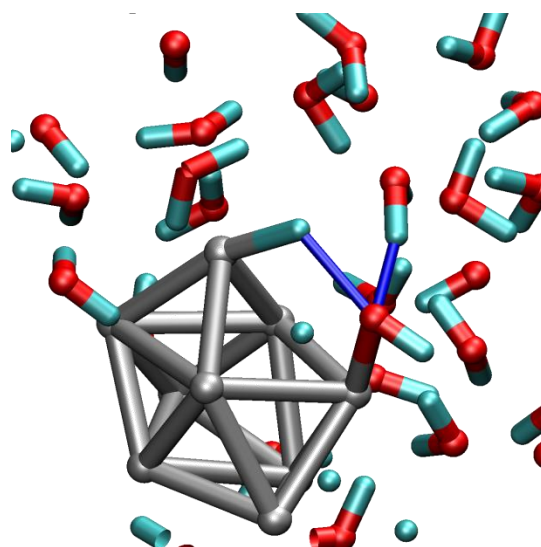
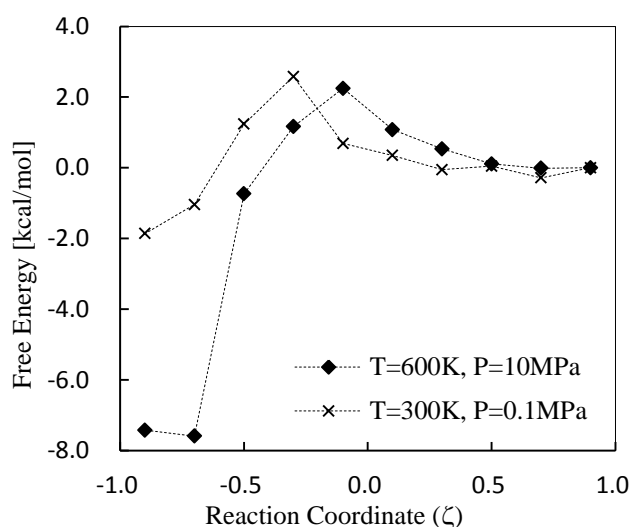


Fig. 1 反応座標 ζ に沿った自由エネルギー変化 Fig. 2 座標 $\zeta=0.5$ のスナップショット (灰球 ; Zn、赤球 ; O、緑球 ; H)

【参考文献】

- [1] F. Jin, X. Zeng, Z. Jing, H. Enomoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** (2012) 9921. [2] H. Weingarthner, U. Franck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 2672. [3] M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 6280.