

2G16 第一原理分子動力学計算による水溶液中での CO₂とアミンの反応解析

(関西電力*, 電中研**, コメニアス大***, スロバキア科学アカデミー****)

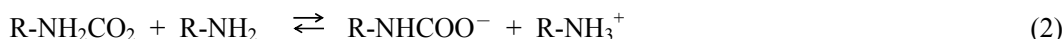
○窪田善之*, 大沼敏治**, Tomáš Bučko***,****

Ab initio molecular dynamics simulations of reaction between CO₂ and amine in aqueous solution

(KEPCO*, CRIEPI**, Comenius Univ.***, Slovak Academy of Sci.****)

○Yoshiyuki Kubota*, Ohnuma Toshiharu**, Tomáš Bučko***,****

【序】水溶液中で Monoethanolamine (MEA) は、CO₂との反応により MEA カーバメートイオン (MEAC) と水素化 MEA (MEAH) が生成することが知られている[1]。この反応では、(1)と(2)式のようにツヴィッターイオン (MEAZW) という反応中間体を経由する機構と(3)式のようにアミン、CO₂、塩基 B の 3 分子が同時に反応する機構が実験的に提案されている。本研究では、第一原理分子動力学計算を使って、カーバメート生成反応の反応機構を調べ、さらに反応全体の自由エネルギー変化を明らかにする。



ここで、R は HOCH₂CH₂-基である。B は R-NH₂ もしくは H₂O である。

【計算方法】全ての計算は Vienna *ab initio* simulation package 5.3 (VASP5.3)[2,3]を使って、Born-Oppenheimer 分子動力学 (BOMD) 計算によりカノニカル NVT アンサンブルで実行された。温度は Nosé-Hoover 熱浴により 300 K に制御された。MD の時間ステップは 1 fs とした。イオンのポテンシャルは PAW 法を、交換相関項は一般化勾配近似を、van der Waals 相互作用は Grimme の DFT-D2 を用いた。溶質分子を各 1 分子と約 100 分子の水分子が繰り返し立方体セル内に入れられた。反応の自由エネルギーはメタダイナミクス(mMD)とブルームーン・アンサンブル(BME)により計算された[4]。

【結果と考察】水溶液中の MEAZW についての BOMD 計算は、数 ps~20 ps 後に MEAZW からの自発的な脱水素を予測した。真空中の BOMD では、MEAZW が即座に CO₂を放出した。このことから水溶液中では、水分子が MEAZW からの CO₂脱離を抑え込むと同時に、脱水素を促進させる役目をはたしていることがわかる。Guidoらと Maらは Car-Parrinello 分子動力学(CPMD)計算を使って、MEAZW が水溶液中で安定であるという結果を報告した[5,6]。CPMD の結果と我々の BOMD の結果は、ともに MEAZW の存在を予測するが、MEAZW の安定性については一致しない。Figure 1 は MEAZW に MEA を 1 分子加えた水溶液の BOMD 計算結果の概要を示す。この水溶液では、MEAZW の脱水素後、Grotthuss 機構により MEAH が生成する場合と MEA カルバミン酸 (MEAA) が生成する場合に分かれた。

Maらは CPMD-mMD 法を使って、水溶液中の MEA と CO₂の反応前後の自由エネルギー変化がほとんどないことを予測した[6]。我々が知る限り、CO₂ 吸収容量実験から見積もられる値は -27~-28 kJ mol⁻¹ である[7-9]。この不一致の大きな要因は、自由エネルギープロファイルの中で、ヒドロニウムイオンから MEAC への水素移動の寄与が欠落しているためと考えられる。mMD はある種の反応の自由エネルギー障壁を効率的に計算できるが、集団変数が関与する反応種が素早い反応によって影響を受ける場合には、自由エネルギー計算が困難である。我々は Ma らが実行したいいくつかの素反応について BOMD-

mMD で再計算し, BOMD-mMD の適用が困難な反応に対しては反応座標を固定する BOMD-BME を実行して, より詳細な自由エネルギープロファイルを求める。

得られた自由エネルギー障壁から以下のことがわかった。BOMD-mMD は, MEA への CO₂ 結合の自由エネルギー障壁が約 54 kJ mol⁻¹ であると予測した。BOMD-BME は, MEAZW の脱水素の自由エネルギー障壁は約 15 kJ mol⁻¹ であり, MEAC は MEAZW より約 4 kJ mol⁻¹ 安定であることを示した。この結果は, 我々が通常の BOMD によって得た MEAZW の自発的な脱水素の結果を支持する。BOMD-mMD と BOMD-BME の両手法を使って, MEAH と MEAA の脱水素の自由エネルギー障壁を計算した。両手法はともに MEAH 生成が MEAA 生成に比べて有利であることを示した。MEA の脱水素の自由エネルギー障壁は, BOMD-BME によって 44 kJ mol⁻¹, BOMD-mMD によって 49 kJ mol⁻¹ と予測され, これらの値は酸解離平衡定数から見積もられる実験値(54 kJ mol⁻¹)に比べて幾分か小さかった[10,11]。素反応の自由エネルギー障壁を組み立てて得られる反応全体の自由エネルギー変化は約 -25 kJ mol⁻¹ であり, CO₂ 吸収容量の実験値(-27~-28 kJ mol⁻¹)に近い[7-9]。

参考文献

- [1] G. T. Rochelle, *Science* 325, 1652-4, (2009).
- [2] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, R558 (1993).
- [3] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
- [4] T. Bučko, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 064211 (2008).
- [5] C. A. Guido, F. Pietrucci, G. A. Gallet, W. Andreoni, *J. Chem. Theory Comput.* 9, 28-32 (2013).
- [6] C. Ma, F. Pietrucci, W. Andreoni, *J. Chem. Theory Comput.* 11, 3189-3198 (2015).
- [7] J. P. Jakobsen, J. Krane, H. F. Svendsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9894-9903 (2005).
- [8] R. H. Weiland, T. Chakravarty, A. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1419-1430 (1993).
- [9] W. Böttinger, M. Maiwald, H. Hasse, *Fluid Phase Equilibria* 263, 131-143 (2008).
- [10] R. G. Bates, G. D. Pinching, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)* 46 (5), 349-352 (1951).
- [11] E. S. Hamborg, G. F. Versteeg, *Energy Procedia* 1, 1213-1218 (2009).

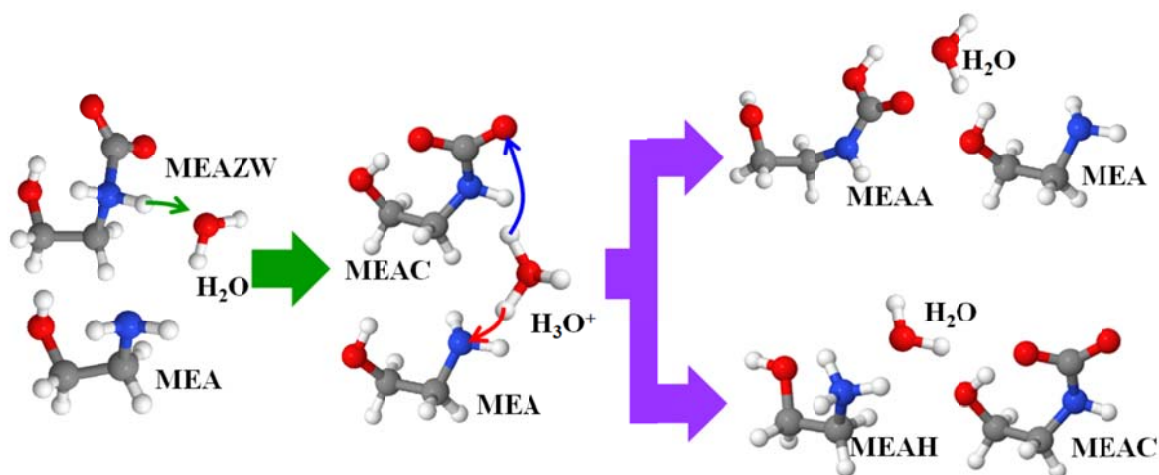


Fig. 1 Schematic drawing of two reaction routes after deprotonation of MEAZW in aqueous solution