

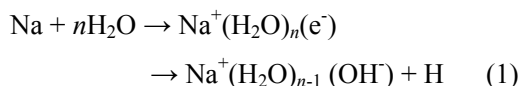
ナトリウム－水反応の理論研究

(首都大院・理工) 橋本健朗、宇賀神哲、○近藤紗登美

【序】都市近郊型エネルギーシステムとしてNa冷却高速炉が有望視されているが、Na漏えい時の水や酸素との反応の理解が安全対策に必須である。分子計算により反応機構、熱力学量などのマイクロ情報を実験やマクロシミュレーションに提供し、Na-水混相流体の伝熱流動、反応物、生成物の拡散挙動の解明につなげたい。固体Na表面と液体水の反応では、Naの溶解、水和電子生成、反応など複数過程の混在が予想されるが、それらをシミュレーションすることを目標としている。

$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + (1/2)\text{H}_2 \uparrow$ は分子線衝突により、“1原子と1分子では反応しない”ことが分かっている。一方 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}^+$) の理論研究から、第二層以上の形成で $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n(e^-)$ 型電子構造をとって水和電子が局在化することが知られており、 Mg^+ では水和電子の反応が疑われている。しかし、いずれの金属でも反応系からのエネルギー関係、遷移状態、反応機構は未解明である。

本研究では、以下の水和電子によるプロトン引き抜き反応(1)



を指導原理として反応が起こりうるか、そのエネルギー関係、遷移状態のサイズ依存性の解明を目的とし、あわせて反応機構とダイナミックスの研究を開始した。

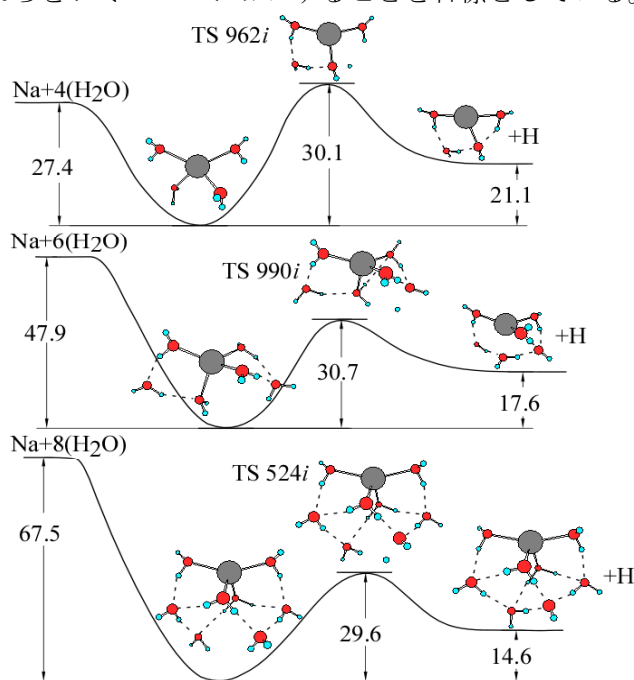


図1. 反応(1)のエネルギー関係

【エネルギー関係】 図1にHF/6-31++G(d,p)での反応(1) ($n=4, 6, 8$)のエネルギー関係を示した。表1は、MP2による電子相関効果の見積もりである。いずれの n でも、H原子脱離は吸熱反応である。(H₂の解離エネルギーが100kcal/molを超えるため、H₂の形成で発熱。)

吸熱量は n の増加とともに減少する。生成物のOHが水和エネルギーを稼ぐためと考え

表1 反応(1)のエネルギー関係への電子相関効果

MP2//HFはHFの構造でMP2による1点計算。単位はkcal/mol。

n	計算レベル (6-31++G(d,p))	水和 エネルギー	活性化 エネルギー	反応熱
4	HF	-27.4	30.1	21.1
	MP2//HF	-33.6	19.6	14.3
	MP2	-37.6	20.6	14.9
6	HF	-47.9	30.7	17.6
	MP2//HF	-58.5	18.5	9.7
8	HF	-67.6	29.6	14.6
	MP2//HF	-83.8	18.1	5.9

られる。クラスターからの活性化エネルギーはいずれの n でも約 20kcal/mol (MP2)で水和エネルギーにより超えられるが、水和クラスターが冷えると反応が進行しないことが分かる。

【遷移構造と水素結合の役割】 図2に遷移構造を示す。数字は解離する OH と水素結合距離(Å)で括弧内はクラスターでの値である。

遷移状態の OH 距離は $n=8$ で約 1.6 Å と他より 0.1 Å 程度長く後期障壁型となる。 $n=4$ で反応する水の隣の水との間に元々なかった水素結合が遷移状態で形成されている。この水素結合の強まりは第二層の水が反応する $n=6, 8$ でも明らかで、 $n=8$ では反応する水の隣の水とさらに先の水との間の水素結合も短くなっている。従って OH がアクセプターとなった強い水素結合ネットワークがエネルギー的にも構造的にも反応を補助している。

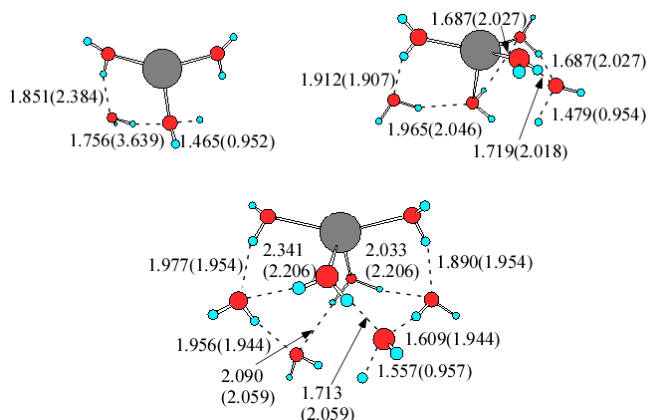


図2. 遷移構造 (クラスター構造) の OH、水素結合距離

【ダイナミクスと反応機構】 $n=6$ について、HF/6-31++G(d,p)でdirect ab initio MD計算を行った。遷移状態を初期構造とし、時間ステップは0.25fs、全エネルギーがNa+6(H₂O)の解離極限と同じとした。分子内振動モードには遷移状態の零点エネルギーを、反応座標系のOH伸縮モードには0.1kcal/molを残りのエネルギーは33個の分子間モードに等分配した。ノーマルモードの向きは反応座標方向以外ランダムにとった。全エネルギーは0.56kcal/mol以内で保存した。図1から予想されるように、軌跡に沿ったポテンシャルエネルギー変化の幅は約50kcal/molと大変大きい。

図3に、軌跡に沿った構造とSOMOのスナップショットを示した。遷移状態($t=0$)のSOMOはOHの σ^* で、 $n=4, 8$ も同様である。 $t=-20$ fsはほぼポテンシャルボトムに対応し、OHが解離する第二層の水と第一層の水の間に電子が局在化し、いわゆるOH{e}HO結合が見て取れる。第一層の水は余剰電子を保持しながら向きを変えていて、クラスターはエネルギーが近く、やや広がったSOMOを持つ異性体の間を経巡っている($t=-40, -80$ fs)。解離するHとは逆側に位置する水から生成したOHにプロトンが移動する($t=+20$ fs)。前節のOH周りの水素結合ネットワークの強まりに対応する。このOHへのプロトン移動は連鎖的に進み、結果OHが次々と移動する。 $t=+50, +70$ fsでは、第一層に移りNaOHを形成している。

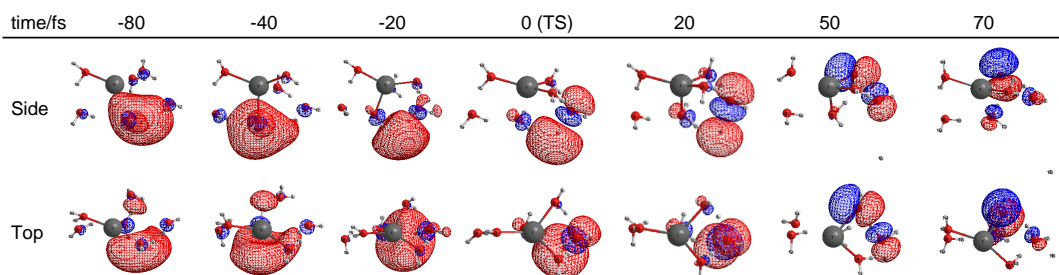


図3. 遷移構造からの Direct ab initio MD 計算 (HF/6-31++G(d,p))の軌跡に沿った構造と SOMO のスナップショット