A244 プラズマ反応の量子化学的解析と可視化

三重大学院 山本昌弘 三重大学 加藤征三, 丸山直樹○

Quantum Chemistry Analysis of Plasma Reaction and its Visualization

Yoshihiro YAMAMOTO*, Seizo KATO* and Naoki MARUYAMA*

In this paper, we carry out quantum chemistry analysis using *ab initio* molecular orbital method to investigate microscopic mechanisms of plasma-assisted reactions and their process visualization of geometrical configurations from the reactants to products via the transition-state. Attention is paid to two key reactions of $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ and $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ which play important roles to produce methanol in the plasma reactor. This results prevail that the quantum chemistry approach with molecular level visualization is a powerful and analytical method to understand the plasma reaction processes.

1. はじめに

近年、放電プラズマを利用することにより原料気体の改質化、再燃料化あるいは高エクセクギー化を目的とした物質合成プロセスがよく試みられている^{1) 2)}。このプロセスは反応容器内を反応性の高いプラズマ状態にし、反応を促進するところに特徴がある。しかしながら、現状におけるこのプロセスの反応制御および設計は、その反応過程が非常に複雑であることから経験に依存することが多い。より高効率で目的とする物質を合成するためには、経験に依存しない理論的な解析による反応制御法の確立が工学的に要求されている。

本研究は、第一原理的な量子化学解析法である非経験的分子軌道法を用いて反応解析を行い、通常では視認できない分子構造の変化を可視化することによって、その反応機構の解明と理解を目的としている。計算対象としては実験的研究である岡崎ら³⁾によるパルス無声放電によるメタンからメタノール直接合成に注目した。この実験結果によると酸素原子と OH ラジカルがメタノール生成に重要な役割を果たす反応種であることがわかっているが、その詳細な反応過程までは特定できていない。そこで、本報告ではこれらの反応種の関与する以下の2つの反応がメタノール生成において重要であると考え、以下の2つの反応について解析を行った。

これら2つの反応を非経験的分子軌道法を用いて解析し遷移状態および固有反応座標 (IRC) を求め、始状態から遷移状態を経て終状態に至るときの全電子エネルギーと分子構造を可視化することにより反応機構の解明した。

2. 計算方法

基底関数系はすべての原子に対して 6-311G (d, p)³⁾ を適用している。安定状態、遷移状態および固有反応座標 (IRC) 計算は MCSCF (Multi-configuration self-consistent field) 計算⁴⁾ により求める。MCSCF 計算に必要とされる参照分子軌道は、反応 (R1) に関しては ROHF (Restricted open shell Hartree-Fock) 計算⁵⁾ によって得られる boys の局在化分子軌道⁷⁾ に CH 反結合性軌道を追加したものを、反応 (R2) については RHF (Restricted Hartree-Fock) 計算⁶⁾ によって得られる同様の局在化分子軌道に CO 反結合性軌道を加えたものを用いている。MCSCF 計算における活性空間 (active space) は、反応 (R1) については CH 結合性軌道、CH 反結合性軌道と酸素原子の価電子軌道の6軌道8電子であり、反応 (R2) のそれは CO 結合性軌道、CO 反結合性軌道と酸素原子の2つの 2p 軌道の4軌道6電子である。また、安定状態構造、遷移状態構造の判定および遷移状態における反応座標の特定のため、振動数解析を実行している。

本計算は DEC Alpha Station 250/266 を、非経験的分子軌道計算プログラムは Schmidt ら⁸⁾ による GAMESS を用いている。

3. 計算結果および考察

反応 (R1) は基底三重項の酸素原子によるメタンの水素原子の引き抜き反応である。まず、この反応が起こるためには遷移状態近傍ではいかなる配置であればよいのかを検討する。酸素原子の電子状態は基底三重項であるので、2p 軌道に2つの不対電子軌道をもっており化学反応性が非常に高い。したがって、メタンの1つの CH 結合の水素原子を引き抜くためには他の水素原子の影響をうけにくい方向から酸素原子が接近するとき、すなわち、1つの CH 結合の結合軸の直線上から酸素原子が攻撃してくるときに水素原子の引き抜きが起こる可能性が最も高いことが予想される。そこで遷移状態構造を求める計算は上記の考察をもとに酸素原子を1つの CH 結合の結合軸の直線上において行った。

* Dept. of Mech., Eng., Mie University, 1515 Kamihama-cho Tsu, Mie 514, Japan

Fig. 1 The transition state geometry for (R1).

Fig. 2 The intrinsic reaction coordinate (IRC) for (R1).

Fig. 3 Singly occupied molecular orbitals (SOMO).

Fig. 4 The intrinsic reaction coordinate (IRC) for the reaction (R2).

参考文献

- 1) Kato S., Lee S. J., *Microscale Thermophysical Engineering*, Vol. I, No. 3, 1997, 245-251.
- 2) 岡崎ら, 日本機械学会論文集, B, vol. 61, No. 592, 1995, 239-244.
- 3) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, vol. 54, 1971, 724-728.
- 4) D. F. Feller, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, 1982, 960-967.
- 5) J. S. Binkley, J. A. Pople *et al*, *Mol. Phys.*, vol. 28, 1974, 1423-1429.
- 6) J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 32, 1960, 300.
- 7) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 23, 1951, 69.
- 8) M.W. Schmidt, *et al.*, *Quantum Chem. Program Exchange Bull.*, vol. 10, 1991, 52.

Fig. 5 The geometrical configuration at the reaction coordinate 7.75 bohr for (R2).

Fig. 1 に反応 (R1) の遷移状態を示す。これより酸素原子は 1 つの CH 結合の結合軸の直線上にあるときに遷移状態が得られていることがわかる。遷移状態のエネルギーは -114.975 a.u. であった。この得られた遷移状態をもとに固有反応座標 (IRC) を求めた。Fig. 2 にそれぞれ反応座標とエネルギーの関係を示す。これにより反応障壁は 0.049 a.u. (1.33 eV) であることがわかる。

反応 (R2) はメチルラジカルと OH ラジカルの結合反応である。この反応の起こり易さを評価するため、すべての価電子軌道を使った MCSCF 計算からメチルラジカルと OH ラジカルのそれぞれの電子状態を求め、フロンティア軌道理論をもとに SOMO-SOMO 相互作用を考察する。Fig. 3 (a), (b) にそれぞれメチルラジカルの SOMO, OH ラジカルの SOMO を示す。この 2 つの軌道が相互作用し、非局在化が起こりやすいのは平面構造のメチルラジカルに平行に OH ラジカルがあり、炭素原子と酸素原子を結んだ直線がメチルラジカルをつくる平面に垂直に交わるようにした構造であることが可視化することによって理解される。そこで上記で考察した構造を出発点として IRC を求めた。Fig. 4 に反応座標とエネルギーの関係を示す。これよりこの反応は遷移状態がない結合反応であり、非常に速く進行するものと思われる。

Fig. 5 に反応 (R2) における反応座標 7.75 bohr のときの分子構造を示す。この時点においてすでにメチルラジカルは平面構造を崩し、OH ラジカルの水素原子はメチルラジカルから離れる方向に傾いていることがわかる。

4. おわりに

非経験的分子軌道法を用いて 2 つのプラズマ反応解析を行い、その反応プロセスにおける分子構造の変化を可視化することによって反応機構の解明を試みた。

その結果、本計算によって反応 (R1) に関する始原系から遷移状態を経て生成系に至る全過程にわたる全電子エネルギーと分子構造の変化を得ることができ、可視化によってその反応プロセスの解明と反応制御の可能性を探ることが可能となった。また、反応 (R2) はエネルギー障壁のない結合反応であることがわかり、結合過程における分子構造の変化の様子が詳細に解明された。