

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13629

研究課題名(和文)凝縮系の熱力学量に対する高精度量子化学計算法の開発

研究課題名(英文)Development of accurate quantumchemical computation method for condensed-phase thermodynamic properties

研究代表者

中井 浩巳 (NAKAI, Hiromi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00243056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、凝縮相の熱力学計算に対する高精度量子化学計算法の確立を目指して、我々が開発した新しい理論モデルである調和溶媒和モデル(HSM)の実践的応用を行った。その他、本目的に必要な理論的検討を行った。具体的には、以下の4つのテーマを実践した。
剛体近似型調和溶媒和モデル(RB-HSM)の開発、量子化学計算による気液平衡の理論的検討、気体の溶解度に対する量子化学計算、量子化学計算による標準水素電極電位(SHE)の算出、CO₂化学吸収法における反応自由エネルギーの理論的検討、遷移金属錯体の生成エンタルピーの理論的検討。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the accurate quantum chemical computation method to evaluate the condensed-phase thermodynamic properties, this study has performed the practical applications of the harmonic solvation model proposed by our group. Based on this purpose, we have carried out four research topics: (1) development of rigid-body HSM, (2) quantum chemical investigation of liquid-vapor equilibrium, (3) quantum chemical investigation of gas solubility, (4) quantum chemical investigation of standard hydrogen electrode (SHE), (5) theoretical investigation of CO₂ chemical absorption method, and (6) theoretical investigation of formation enthalpy of transition metal complexes.

研究分野：物理化学、理論化学、量子化学

キーワード：量子化学計算 熱力学量 溶媒効果 Henry定数 CO₂化学吸収法 遷移金属錯体

1. 研究開始当初の背景

化学反応におけるエンタルピー変化やギブスエネルギー変化は、その反応が熱力学的に進行するかどうかを決定する最も重要な要素の1つである。しかし、これらの熱力学量を実験的に測定することは必ずしも容易でない。そのため、基本的な化合物ですら標準生成ギブスエネルギーが求まっていないことも多い。

このような場合には、量子化学計算を用いるのが有力な選択肢である。その特長として、(i)系統的な電子相関の考慮、(ii)重元素を含む化合物への適用、(iii)振動解析による振動状態のエンタルピー・エントロピーの算出、(iv)理想気体モデル(Ideal Gas Model, IGM)による並進・回転状態のエンタルピー・エントロピーの算出、が挙げられる。これらにより、気相分子の熱力学量に関しては化学的精度(～kJ/mol 誤差)まで追い込むことができる。

一方、有機合成をはじめとする多くの化学研究では、気相状態に加えて溶液状態にある分子を取り扱う。溶液状態のギブスエネルギーを求めるには、ブルームーンサンプリング法のように分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法と組み合わせ、溶質・溶媒の熱揺らぎを評価しなければならない。この方法では、MD ステップごとに量子化学計算が必要となり、十分なサンプリングには少なくとも10,000 ステップ(10 ps)は必要となる。そのため、現実的には量子化学計算の精度を落とさざるを得ず、結果として、化学的精度で溶液状態にある分子の熱力学量を求めることは困難となる。また、標準的な量子化学計算プログラムでは、溶液状態に対しても IGM に基づく熱力学量の計算法が適用されており、本質的なエラーを含んでいる。

最近、申請者らは上記の問題点を解決する新しい理論的手法「調和溶媒和モデル(Harmonic Solvation Model, HSM)」を提案し、いくつかの現象に対してその有用性を確認した[2]。しかし、HSM による凝縮系の熱力学量計算は緒に就いたところであり、理論・プログラムのさらなる発展と種々の実践的応用によりが不可欠である。

2. 研究の目的

本研究課題では、申請者らが最近提案した「調和溶媒和モデル(HSM)」を理論的に発展させ、種々の実践的応用を通して、凝縮相にある分子の熱力学量を高精度に求める量子化学計算法の開発を目指す。これにより、温度・圧力・濃度などの影響を直接評価できる。最終的には、従来の絶対零度の量子化学から有限温度の量子化学へのパラダイムシフトを達成することを目的とする。

3. 研究の方法

理論・プログラム開発と実践的応用に関する課題に分けて研究を遂行する。具体的には、理論・プログラム開発では、HSM の高精度化・大規模化・汎用化を行う。実践的応用では、気液・溶解平衡などの多相共存系を検討し、溶媒和自由エネルギーに影響する主因子を解明する。環境科学の側面からは、アミン溶液を用いた CO₂ の化学吸収法を対象とし、吸収反応の自由エネルギー変化を理論的に検討する。電気化学の側面からは、標準水素電極電位を理論的に検討する。遷移金属錯体に関しては、相対論的効果も考慮して生成エンタルピーを理論的に検討する。

4. 研究成果

剛体近似型調和溶媒和モデル(RB-HSM)の開発：従来の HSM 法では、数値微分によるヘシアン計算を行っていた。そのため、溶質の原子数が多くなると計算不可が大きくなり、適用が困難であった。そこで、エントロピー項のリーディング項である並進と回転のみを HSM を用いて取り扱うために、剛体近似を導入した。

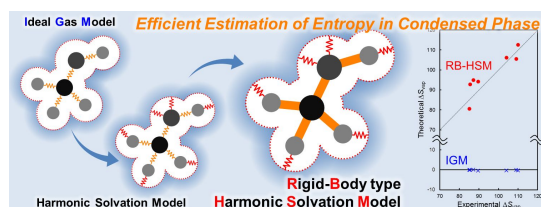


Figure 1. Schematic illustration of ideal gas model (IGM), harmonic solvation model (HSM), and rigid-body HSM (RB-HSM).

量子化学計算による気液平衡の理論的検討：Henry 定数などの気体分子の溶解度は、基礎的な物理化学のみならず環境科学など種々の応用分野においても重要なパラメータである。本研究では、25 種類の気体分子に対して HSM を用いて溶解自由エネルギーを理論的に見積った。特に従来法では困難な溶解エントロピーの記述が改善され、溶解度の温度依存性を定量的に取扱えることが示された。

気体の溶解度に対する量子化学計算：気体の溶解度は、分離・蒸留などの化学工学における重要なプロセスを理解・予測するうえで重要な物性の一つである。しかしながら、気体の溶解度の正確な実験的測定は一般に困難であり、高精度な理論計算を相補的に用いることが望ましいとされている。本研究では、HSM 法を利用することにより、気体の溶解度を高精度に算出するとともに、これまでの量子化学計算では困難であった溶解度の温度依存性についても正しく計算できることを示した。

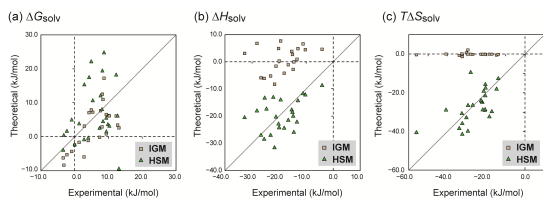


Figure 2. Comparison of experimental and theoretical (IGM and HSM) ΔG_{solv} , ΔH_{solv} , and $T\Delta S_{\text{solv}}$ values.

量子化学計算による標準水素電極電位 (standard hydrogen electrode: SHE)の算出: SHEは電気化学における最も基礎的な物性の1つであるが、その理論的算出はプロトンの溶媒和自由エネルギーを高精度に算出する必要があり、一般に容易ではない。本研究ではHSM法と結合クラスター法といった高精度量子化学計算手法を用い、これまで正しく算出することが難しかった溶媒和エントロピーを算出し、量子化学計算からSHEを正しく算出できる点を示すことができた。

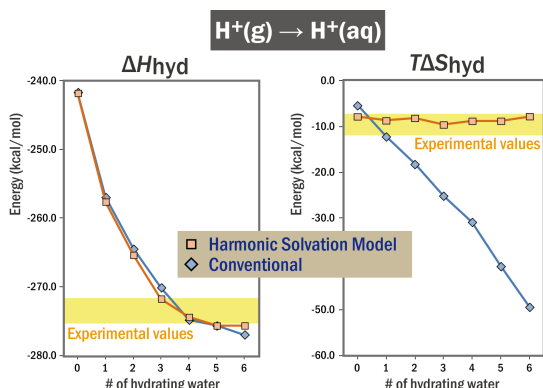


Figure 3. Enthalpy and entropy components of the Gibbs free energy of hydration (in kcal/mol) with respect to the number of hydration water molecules modeled in the harmonic solvation model (HSM), in comparing with the conventional results and experimental values.

CO₂化学吸収法における反応自由エネルギーの理論的検討: アミン溶液を用いたCO₂化学吸収法は、地球温暖化の解決手段として注目されている。実用的な観点から、吸収塔における速い吸収と再生塔における低い再生エネルギーがアミン溶液に求められている。本研究では、特に、13種類のアミン溶液に対してCO₂吸収反応の反応自由エネルギーを理論的に検討した。特に、あらゆる水溶媒を第1溶媒和圏、第2溶媒和圏と含めることにより、一定値に収束することが見出された。

Structure	Name	Type
<chem>NCCO</chem>	MEA (monoethanolamine)	primary
<chem>NCC(O)C</chem>	1A2P (1-amino-2-propanol)	primary
<chem>CC(O)CN</chem>	2A1P (2-amino-1-propanol)	primary
<chem>CC(C)(O)CN</chem>	AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol)	primary
<chem>CNCCO</chem>	MAE (2-methylaminoethanol)	secondary, normal
<chem>CCNCCO</chem>	EAE (2-ethylaminoethanol)	secondary, normal
<chem>CC(C)NCCO</chem>	IPAE (2-isopropylaminoethanol)	secondary, normal
<chem>OCCNCCO</chem>	DEA (diethanolamine)	secondary, normal
<chem>C1CCNCC1</chem>	PZ (piperazine)	secondary, cyclic
<chem>CN1CCNCC1</chem>	1MPZ (1-methylpiperazine)	secondary, cyclic
<chem>CCN1CCNCC1</chem>	2MPZ (2-methylpiperazine)	secondary, cyclic
<chem>CN(C)CCO</chem>	DMAE (2-dimethylaminoethanol)	tertiary, normal
<chem>OCCN(C)CCO</chem>	MDEA (N-methyldiethanolamine)	tertiary, normal

Scheme 1. Amine compounds examined in the present study.

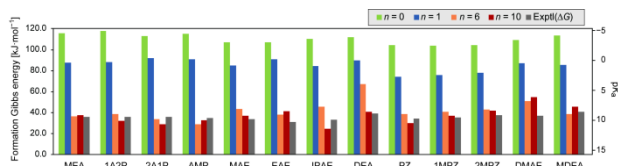


Figure 4. Values of ΔG^*_{aq} for the OH⁻ formation reaction and corresponding pK_a values for the thirteen amines studied. The dependence on the number of explicit solvent water molecules (n) was examined. Level of theory: B97X-D/6-31G++G(d, p).

遷移金属錯体の生成エンタルピーの理論的検討: 本研究では、23種類の遷移金属錯体に対して生成エンタルピーを理論的に検討した。その結果、電子相関効果の十分な取り込みに加えて、スピン軌道相互作用などの相対論効果の考慮が不可欠であることが示された。

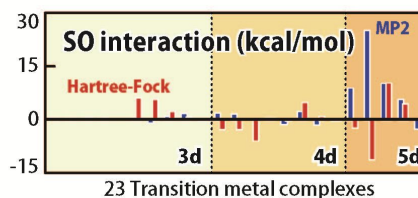


Figure 5. Contribution of spin-orbit interaction in formation enthalpy of transition metal complexes.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

- (1) “Rigorous pKa estimation of amine species using density-functional tight-binding-based metadynamics simulations”, A. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **14** (1), 351-356 (2018). (DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00855) (査読あり)
- (2) “Divide-and-conquer density-functional tight-binding molecular dynamics study on the formation of carbamate ions during CO₂ chemical absorption in amine solutions”, A. Sakti, Y. Nishimura, H. Sato, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (11), 1230-1235 (2017). (DOI: 10.1246/bcsj.20170142) (査読あり)
- (3) “Relativistic effect on enthalpy of formation for transition-metal complexes”, Y. Nakajima, J. Seino, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **673**, 24-29 (2017). (DOI: 10.1016/j.cplett.2017.01.072) (査読あり)
- (4) “Systematic investigation of thermodynamic properties of amine solvents for CO₂ chemical absorption Using the cluster-continuum model”, K. Teranishi, A. Ishikawa, H. Sato, H. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (4), 451-460 (2017). (DOI: 10.1246/bcsj.20160375) (査読あり)
- (5) “Relativistic frozen core potential scheme with relaxation of core electrons”, Y. Nakajima, J. Seino, M. Hayami, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **663**, 97-103 (2016). (DOI: 10.1016/j.cplett.2016.09.069) (査読あり)
- (6) “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (IV): Solubility of gaseous molecules”, A. Ishikawa, M. Kamata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **655-656**, 103-109 (2016). (DOI: 10.1016/j.cplett.2016.05.041) (査読あり)
- (7) “Implementation of analytical energy gradient of spin-dependent relativistic scheme based on infinite-order Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian with local unitary transformation”, Y. Nakajima, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.*, **12** (5), 2181-2190 (2016). (DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00928) (査読あり)
- (8) “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (III): Accurate evaluation of proton hydration energy and standard hydrogen electrode”, A. Ishikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **650**, 159-164 (2016). (DOI: 10.1016/j.cplett.2016.03.004) (査読あり)
- (9) “Theoretical analysis of the oxidation potentials of organic electrolyte solvents”, M. Okoshi, A. Ishikawa, Y. Kawamura, H. Nakai, *ECS Electrochemistry Letters*, **4** (9), A103-A105 (2015). (DOI: 10.1149/2.0051509eel) (査読あり)

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) “Chemical Reaction Simulations on CO₂ Chemical Absorption Process”, H. Nakai, *11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017)*, (Munich, Germany), August 27-September 1, 2017.
- (2) “Theoretical study on CO₂ chemical absorption process”, H. Nakai, *Thai-Japan Symposium in Chemistry*, (Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand), November 14-16, 2016.

- (3) “Harmonic solvation model (HSM) to evaluate condensed-phase thermochemistry by quantum chemical calculation”, H. Nakai, 2016 *Canadian Symposium on Theoretical and Computational Chemistry (CSTCC2016)*, (Regina, Canada), July 10-15, 2016.
- (4) “Computational study on CO₂ chemical absorption process”, H. Nakai, 2016 *International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress IX)*, (Pattaya, Thailand), June 26-29, 2016.
- (5) “Computational study on CO₂ chemical absorption process: Thermodynamic and dynamic analyses”, H. Nakai, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)*, ‘Synergistic Relationships between Computational Chemistry and Experiment’ (#9), Honolulu (Hawaii, USA), December 15-20, 2015.
- (6) “Quantum Chemical Approach for Condensed-Phase Thermochemistry: Harmonic Solvation Model (HSM)”, H. Nakai, *Recent advances in electronic structure theory (RAEST2015: ICQC-2015 Satellite)*, (Nanjing, China), June 1-6, 2015.
- (7) “Novel Approach for Condensed-Phase Thermochemistry: Proposal and Applications of Harmonic Solvation Model (HSM)”, H. Nakai, *Mini-symposium at Sungkyunkwan University (SKKU)*, Sungkyunkwan University (Suwon, Korea), April 22, 2015.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕
該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

中井 浩巳 (NAKAI, Hiromi)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：00243056

(2)研究分担者

石川 敦之 (ISHIKAWA, Atsushi)
早稲田大学・理工学術院・研究員
研究者番号：80613893

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

該当なし