

NaCl-(H₂O)_n クラスタール中のイオン解離過程の反応座標：GRRM 法の応用

Reaction coordinates for ionic dissociation processes in NaCl-(H₂O)_n clusters: Application of GRRM method

高柳敏幸（埼玉大理学部基礎化学科、大学院理工学研究科）

遷移状態や反応座標は化学反応を議論する上で重要な概念である。少数原子からなる気相の化学反応の場合には、原子座標の関数であるポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点に相当する分子構造（必ず存在するとは限らないが）が遷移状態であると考えられている。また、ポテンシャル曲面上の鞍点から反応物および生成物側に向かっていく経路として、固有反応座標(IRC, Intrinsic Reaction Coordinate)を定義することができ、反応経路として広く用いられている。電子計算機や量子化学計算プログラム、さらには GRRM 等の探索アルゴリズムの発展によって、こうした計算は日常的に行えるようになった。現実の反応が実際に鞍点や IRC を通っているのかという動力学的な問題も重要であるが、本講演では、複雑な溶液中の化学反応における遷移状態と反応座標の概念について考えてみることにする。

水溶液中の塩化ナトリウムのイオン解離 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ は、極性溶媒によって起こる最も簡単な化学反応の一つと見なすことができる。反応を議論するとき、エネルギーの山を登って頂上（遷移状態に達し、そこから下っていく図、いわゆる自由エネルギー曲線を描く。ここでも横軸を反応座標として図を描く。しかしこのときに用いられる「遷移状態」や「反応座標」という言葉は、気相反応の場合と本質的に異なっていることに注意しなくてはならない。遷移状態といっても特定の分子構造（溶媒和構造も含めて）を指している訳ではないからである。我々の目的は、ポテンシャル曲面から定義される「遷移状態」および「固有反応座標」と、自由エネルギー曲面における「遷移状態」「反応座標」概念を関連づけることである。具体的にはイオン解離過程を議論できる最も小さな系として、NaCl·(H₂O)₆ クラスタを選び、LADD オプションを入れた GRRM 計算を行った。これまで、2000 個を超える局所安定構造(EQ)および約 3000 個の遷移状態構造(TS)が見つかった。このようにして得られた遷移状態構造および IRC 反応経路から、水溶液中のイオン解離の反応座標について考察し、自由エネルギー曲面との関連性について議論する。

参考文献

“On the ion-pair dissociation mechanisms in the small NaCl·(H₂O)₆ cluster: a perspective from reaction path search calculations,” T. Takayanagi, T. Nakatomi, and Y. Yonetani, J. Comp. Chem., in press.