

量子化学計算による凝縮系のエンタルピー・エントロピー

○石川 敦之¹、中井 浩巳¹⁻⁴¹早稲田大学 理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)²早稲田大学 先進理工学部 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)⁴京都大学 ESICB (〒615-8245 京都市西京区御陵大原 1-30 京都大学イノベーションプラザ)

【緒言】

エンタルピーおよび自由エネルギーは化学反応の方向性を支配する物理量であり、応用面においては生成物収率・選択性などの理解・予測を行う上で基本となる量である。また、エンタルピーと自由エネルギーを個別に求めることで燃焼熱を算出することができ、例えば燃料電池の理論効率($\eta = \Delta H / \Delta G$)などの算出では重要となる。

通常、ギブスエネルギーは「ポテンシャルエネルギー + 熱力学補正 + エントロピー項」から構成され、ポテンシャルエネルギーは結合クラスター(coupled cluster)法などに代表される高精度量子化学計算を用いることで kJ/mol の精度による算出が可能である。しかしながら、熱力学補正とエントロピー項は、気相中では理想気体及び統計力学を利用することで容易に求めることができるが、液相や溶液系では原子・分子の運動が制限されていることからこのような単純な取り扱い是不十分である。

本発表者らは、溶質の分子運動を振動運動として記述する新しい取り扱い「調和溶媒和モデル(harmonic solvation model: HSM)」を最近考案した。本研究ではこの HSM を利用することで、量子化学計算からエンタルピー・自由エネルギーを定量的に計算できることを示す。

【方法】

現在の HSM は連続誘電体モデル(polarizable continuum model: PCM)をベースとしており、溶質-溶媒相互作用のうち、静電エネルギー項、分散項、反撥項は PCM 法で評価する。エントロピーの算出においては PCM 法の取り扱いとは大きく異なり、①溶質分子周囲にキャビティを定義、②溶質分子の制限された運動をキャビティ内での振動運動で記述、することで溶質分子の並進・振動・回転運動を記述し、それぞれの分配関数を求め自由エネルギーを算出する。したがって、本手法は PCM 法の Hesse 行列が計算できれば常に適用可能であり、計算コストも既存の PCM 法とほとんど変わらない点が利点である。

【結果と考察】

Table 1 に、HSM で計算した水およびメタノール、エタノールの標準生成エンタルピー・ギブスエネルギーを、既存の自由エネルギー算出法である理想気体モデル(ideal gas model: IGM)および実験値と比較した。Table から明らかなように、HSM によるエンタルピーは IGM の計算結果を大きく改善していることがわかる。

Figure 2 には、水のギブスエネルギー温度依存性を気相と液相に対して計算した結果を示す。気相中のギブスエネルギーは CCSD(T)法と IGM により計算した。また、液相中の計算では CCSD(T)/PCM 法を用い、エンタルピー・エントロピーの計算では IGM と HSM を用いた。図から明らかなように、IGM を用いた場合は気相と液相のギブスエネルギーは交わることなく

互いに平行であるが、液相の計算に **HSM** を用いると気相と液相のギブスエネルギーは 382.8 K (109.7 °C) で交わることになる。したがって、液相のギブスエネルギーを正しく評価することで量子化学計算から水の沸騰現象を記述することが可能である。

以上の結果から示唆されるように、**HSM** を用いることで量子化学による液相中の熱力学量計算精度は大幅に改善するものと言える。発表当日では、化学反応論への展開、酸解離定数の計算、電気化学への応用など、幅広い可能性を議論する。

Table 1. Standard enthalpies ($\Delta_f H^\circ$), Gibbs energies ($\Delta_f G^\circ$) of formation, and absolute entropies (S°) calculated by IGM and HSM (CCSD(T)/cc-pV5Z//MP2/cc-pVDZ) (25°C, 1 atm).*

		$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/mol/K)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
water	IGM	-278.4 (7.4)	188.9 (118.9)	-265.2 (-28.1)
	HSM	-283.3 (2.5)	72.5 (2.5)	-235.4 (1.7)
	Exptl.	-285.8	70.0	-237.1
methanol	IGM	-224.3 (14.9)	237.5 (110.7)	-187.7 (-21.1)
	HSM	-228.3 (10.9)	123.4 (-3.4)	-157.7 (8.9)
	Exptl.	-239.2	126.8	-166.6
ethanol	IGM	-261.4 (16.2)	269.7 (109.0)	-196.5 (-21.7)
	HSM	-265.4 (12.2)	147.5 (-13.2)	-163.7 (11.1)
	Exptl.	-277.6	160.7	-174.8

*Deviations from experimental results are shown in parentheses.

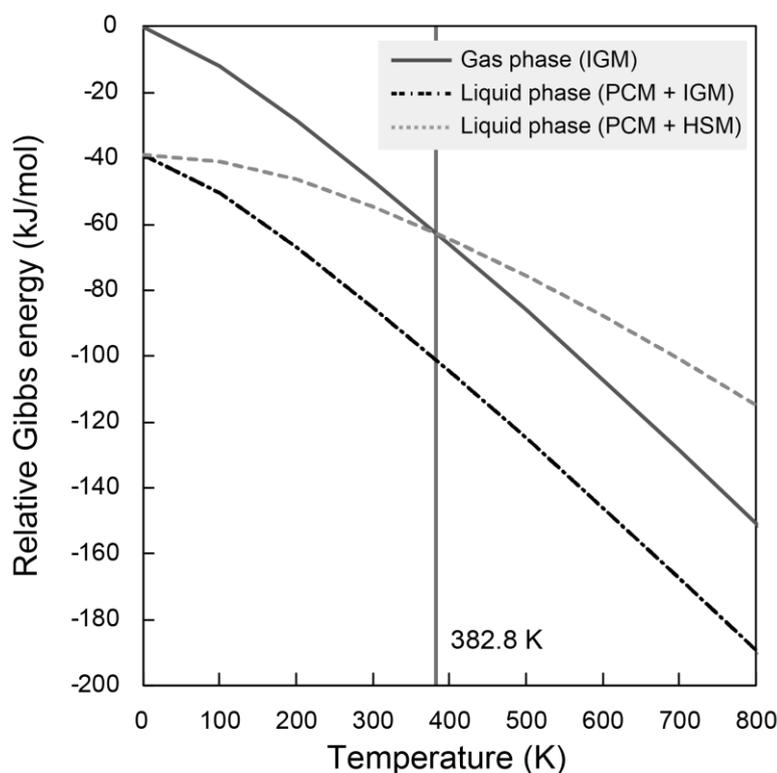


Figure 1. Temperature dependence of Gibbs energy for gaseous and liquid H₂O. CCSD(T)/cc-pV6Z//MP2/cc-pVTZ was used for electronic structure calculation.