

平成 27 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

アミンと CO₂ の反応の第一原理分子動力学計算
Ab initio molecular dynamics on reaction of amine and carbon dioxide窪田 善之
Yoshiyuki Kubota関西電力株式会社
The Kansai Electric Power Co., Inc.
www.kepco.co.jp

第一原理分子動力学計算によって、水溶液中のピペラジン(PZ)と CO₂ の化学反応が調べられる。COO 部分が axial の PZ ツヴィッターイオンは、自発的な脱水素反応が観測されるが、equatorial の PZ ツヴィッターイオンは、200 ps 間、化学変化が起きない。PZ ツヴィッターイオン、PZ、ヒドロニウムイオンを含んだ水溶液では、PZ カーバメート、PZ プロトネート、PZ カーバメート・プロトネートの生成が観測される。メタダイナミクスを使って、PZ プロトネートからの脱水素の自由エネルギー障壁が計算される。得られた脱水素の自由エネルギー障壁は、酸解離平衡定数から見積もられる値とよく一致する。

The chemical reactions of CO₂ with piperazine (PZ) in aqueous solution have been investigated using ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations. The deprotonation of a PZ zwitterion with an axial coordination of COO moiety occurred spontaneously, while a PZ zwitterion with an equatorial coordination persisted during 200 ps. The AIMD simulations predicted the possibility of formation of PZ carbamate ion, PZ protonate ion, or PZ carbamate-protonate in aqueous solution containing a PZ molecule, a PZ zwitterion, and a hydronium ion. Metadynamics technique has been used to obtain the free-energy barrier of the deprotonation of PZ protonate ion. The calculated free-energy barrier well agrees with the experimental value estimated from the acid dissociation constant.

Keywords: Ab initio molecular dynamics, metadynamics, carbon dioxide, piperazine, free-energy

背景と目的

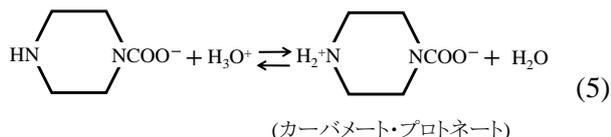
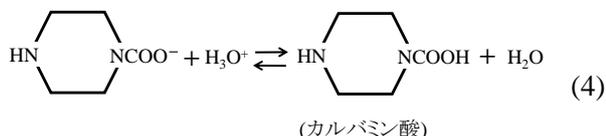
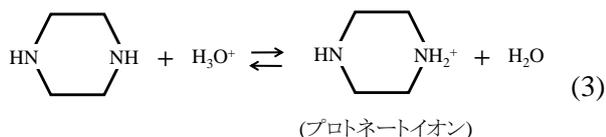
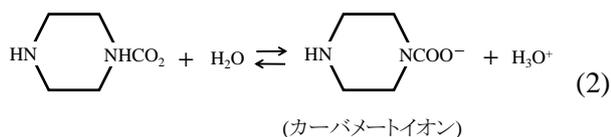
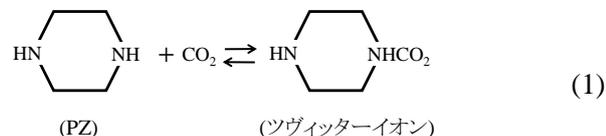
地球環境負荷の低減のため、火力発電所などから排出される CO₂ を回収する技術確立する必要がある。CO₂ 吸収液に要求される性能はできるだけ多くの CO₂ を吸収できること、できるだけ CO₂ 吸収速度、CO₂ 回収速度が速いこと、CO₂ 回収時に必要なエネルギーができるだけ少ないことである。これまでさまざまな CO₂ 吸収液が実験的に繰り返し探索されている。しかしながら、CO₂ 吸収液の反応のメカニズムの詳細は解明されておらず、CO₂ 吸収液の性能との関連も未解明なままである[1]。

一般的に CO₂ 吸収液内での反応は、多数の中間状態を経て進むと考えられている。本研究は第一原理分子動力学(AIMD)計算を用いて、CO₂ 吸収液内で起きる反応の中間状態の安定性を調べ、反応機構を解明する。さらにプロトネートイオンの脱水素の自由エネルギー障壁を計算し、酸解離平衡定数から見積もられる実験値と比較する。

概要

ピペラジン(PZ)は、分子内に CO₂ が結合できる窒素(N)原子を 2 個持つため、CO₂ 吸収容量および CO₂ 吸収速度の観点から有望なアミンである。ただし、水に対する溶解性が他のアミンに比べ極端に低いため、おもに CO₂ 吸収液の助剤として用いられる[2]。本研究では、PZ 分子と CO₂ の反応について調べる。PZ は、鎖状 1 級アミンや鎖状 2 級アミンと同様にツヴィッターイオン機構で反応が進むと考えられている。まず、(1)式のように PZ 分子に CO₂ が結合し、ツヴィッターイオンが生成する。次に(2)式のようにツヴィッターイオンの COO 部が結合している N 原子に結合している水素が脱離し、カーバメートイオンが生成する。脱離した水素は、(3)式のように水中でヒドロニウムイオンとなり、別の分子の N 原子と結合し、プロトネートイオンを生成する場合、(4)式のようにツヴィッターイオンの COO

部と結合し、カルバミン酸を生成する場合、(5)式のようにツヴィッターイオンの COO 部が結合していない N 原子と結合し、カーバメート・プロトネートを生成する場合が考えられる。実験的にはプロトネートイオンの生成が支配的である。



本研究では、水溶液中でのツヴィッターイオンの安定性とカーバメートイオン、PZ 分子、ヒドロニウムイオンを含んだ水溶液の安定性を AIMD により調べる。

全ての計算は VASP5.3 を用いて実行される[3,4]。AIMD 計算は、Born–Oppenheimer 分子動力学計算の NVT アンサンブルで、温度は Nosè–Hoover 熱浴[5,6]により制御される。標的温度は 300 K であり、時間ステップは 0.001 ps で MD が実行される。電子状態は Kohn–Sham 方程式により計算される[7,8]。イオンコアは PAW ポテンシャル

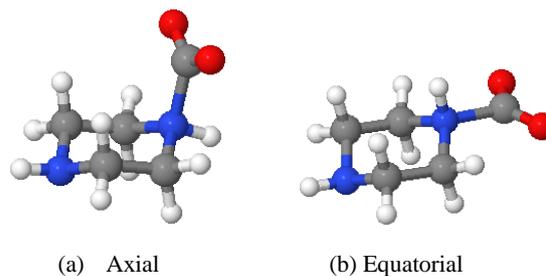


Fig. 1 Conformations of PZ zwitterion

Gray, white, blue, and red spheres indicate C, H, N, and O atoms, respectively.

[9,10]で表現され、交換相関項は一般化勾配近似[11]を、van der Waals ポテンシャルは、Grimme の vdW-D2[12]が使われる。カットオフエネルギーは 400 eV とする。

自由エネルギー計算は、ダイレクト・メタダイナミクスにより実行される[13,14]。プロトネートイオンの脱水素に対する集団変数 s は下記の式で表現される。

$$s = \frac{1 - (r_{\text{N-H}}/c)^9}{1 - (r_{\text{N-H}}/c)^{14}}$$

ここで、 $r_{\text{N-H}}$ は N 原子と H 原子の距離で、 c は調整パラメータである。ガウシアンの高さは 0.003 eV で、幅は 0.02, 時間間隔は 0.1 ps, $c = 0.12$ nm とした。これらの調整パラメータは、自由エネルギー障壁の収束に対して注意深く調整されるべきである。

幾何学的情報は以下のとおりである。溶質と溶媒分子は、繰り返し立方体のスーパーセルに置かれ、立方体の長さは密度の実験値から設定される[15]。

Table 1 Performance of TSUBAME2.5 for regular ab initio molecular dynamics simulations by VASP5.3

Nodes	Cores	NPAR*	Cores/NPAR	Calc. time (node*hr)	Efficiency	Optimal parallel number
10	120	2	60	0.961	0.996	240
20	240	4	60	1.283		
10	120	3	40	0.739	0.995	183
20	240	6	40	1.033		
10	120	4	30	0.728	0.992	120
20	240	8	30	1.094		

*NPAR is the parameter of VASP for parallelization over bands.

AIMD simulations with 100 steps are performed for the aqueous solution consisting of a piperazine zwitterion and 106 water molecules.

ツヴィッターイオン水溶液は、ツヴィッターイオン 1 分子と水 106 分子で構成され、スーパーセルの1辺は 1.5023 nm である。Figure 1 のように、ツヴィッターイオンは COO 部の立体配座により、axial と equatorial が存在するため、各々の立体配座で安定性を調べる。カーバメートイオン、PZ 分子、ヒドロニウムイオンを含んだ水溶液は、各溶質分子が 1 分子と水 105 分子で構成され、スーパーセルの1辺は 1.5178 nm である。

Table 1 はツヴィッターイオン水溶液の AIMD 計算での TSUBAME2.5 のパフォーマンスを調べた結果である。MD のステップ数は 100 回とした。ノード時間積が最も小さい並列数は 10 nodes で、NPAR=4 である。したがって、全ての計算は上述の並列数にて実行される。

結果および考察

COO 部が axial 配位のツヴィッターイオンでは、約 19.5 ps 後に脱水素が起き、27 ps までカーバメートイオンが維持される。一方、COO 部が equatorial 配位のツヴィッターイオンでは、210 ps まで AIMD が実行されたが、変化は観測されない。これは、COO 部が axial 配位では、H 原子に接近できる水分子の数が多いためであると推測される。カーバメートイオン、PZ 分子、ヒドロニウムイオンを

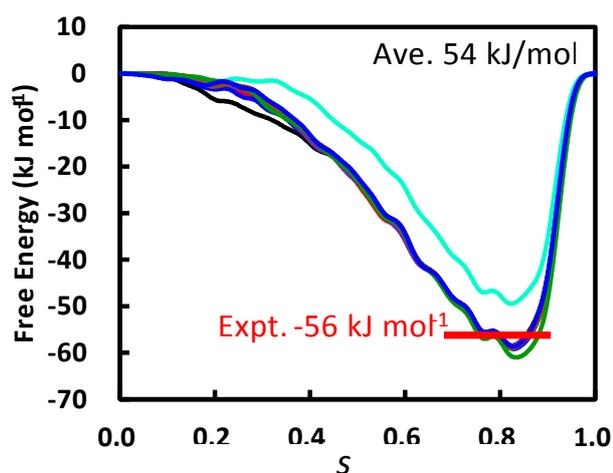


Fig. 2 Free-energy of activation for deprotonation of protonate ion

含んだ水溶液では、AIMD は水溶液中の初期の溶質分子の配置によって、プロトネートイオン、カ

ルバミン酸、カーバメート・プロトネートと異なる生成物を予測する。これは、ヒドロニウムイオンが PZ 分子の N 原子、カーバメートの COO 部、あるいはカーバメートの N 原子に結合するための自由エネルギー障壁が比較的緩やかであることを示している。以上のことから PZ と CO₂ の反応は、CO₂ が axial で配位してツヴィッターイオンを生成し、その後、数十 ps の寿命で脱水素し、プロトネートイオン、カルバミン酸、カーバメート・プロトネートのいずれか最も安定な生成物に帰着すると予測される。

次にメタダイナミクスを用いて、プロトネートイオンの脱水素過程 ((3)式の逆反応)の自由エネルギー障壁を計算する。得られた自由エネルギー障壁は 50~61 kJ mol⁻¹ であり、平均値は 54 kJ mol⁻¹ であった。酸解離平衡定数から見積もられる自由エネルギー障壁は、56 kJ mol⁻¹[16,17]であり、計算結果は実験結果とよく一致した。

まとめ、今後の課題

AIMD 計算を使って、水溶液中の PZ と CO₂ の反応を解析した。PZ ツヴィッターイオンの脱水素過程は、PZ ツヴィッターイオンの COO 部の立体配座が重要であることがわかった。PZ ツヴィッターイオンの脱水素によりカーバメートが生じると、プロトネートイオン、カルバミン酸、カーバメート・プロトネートの 3 種類のいずれかの生成物が容易に生成されることがわかった。メタダイナミクス法を使ったプロトネートイオンの脱水素の自由エネルギー障壁は、実験結果をよく再現した。

今後の課題は、ツヴィッターイオンに関する自由エネルギー障壁およびカルバミン酸とカーバメート・プロトネートの脱水素の自由エネルギー障壁を計算し、PZ と CO₂ 全体の自由エネルギープロファイルを明らかにすることである。

TSUBAME は Intel の CPU であるため、VASP との相性が良く、パフォーマンスは優れている。本研究で実施したような原子数であれば、1 ps の AIMD が約 5 時間~7 時間で終了する。また自由エネルギー計算についても、本研究で用いたダイレクト・メタダイナミクスを組み込んだ AIMD、ブル

ームーン・アンサンブルを組み込んだ制約条件付 AIMD でも、通常の AIMD とほぼ変わらない計算時間で実行可能である。

参考文献

- [1] G. T. Rochelle, *Science* 325, 1652–4, (2009).
- [2] V. Ermatchkov, Á P-S. Kamps, G. Maurer. *J. Chem. Thermodynamics* 35, 1277–1289 (2003).
- [3] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47, R558 (1993).
- [4] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 49, 14251 (1994).
- [5] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* 81, 511–519 (1984).
- [6] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* 31, 1695–1697 (1985).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, *L. J. Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [9] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [10] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [12] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27, 1787–1799 (2006).
- [13] A. Liao, M. Parinello, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99, 12562–12566 (2002).
- [14] T. Bučko, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 064211 (2008).
- [15] G. Murshid, A. M. Shariff, L. K. Keong, M. A. Bustam, F. Ahmad, *Inter. J. Chem. Environ. Eng.* 2, 108–112 (2011).
- [16] H. B. Hetzer, R. A. Robinson, R. G. Bates, *J. Chem. Phys.* 72 2081–2086 (1968).
- [17] J. M. Pagano, D. E. Goldberg, W. C. Femellius, *J. Phys. Chem.* 65, 1065 (1961).