1P101

水溶液中のプロトン移動と振動緩和

（京大院・理）○城塚　達也、安藤　耕司

【序】水溶液中におけるプロトン移動反応や振動エネルギー緩和は化学や生物学などの分野で重要であり、それらは分子間・分子内の微視的なカップリングと密接に関連し協奏的に起こる場合がある。たとえば、フッ化水素（HF）水溶液中のプロトン移動は基本的な酸解離反応の一つであり、その特異な弱酸性のために多くの研究がなされてきた。特に、量子化学計算とモンテカルロ法を組み合わせてHF水溶液中の酸解離反応の数値計算が過去に行われ、HFの振動が基底状態から励起状態に遷移するとプロトン移動が起こる（IR-induced proton transfer）と示唆された[1]。よって、本研究ではMDシミュレーションとEmpirical Valence Bond (EVB）を用いることによりHF水溶液中の酸解離反応ダイナミクスの解析を行う。

【手法】まず、HFの伸縮振動からH_2Oの対称・反対称伸縮振動と変角振動の倍音についてエネルギー移動経路を解析し、Landau-Tellerの式を用いてHFの振動緩和時間を見積もる。また、多次元遷移状態理論を用いることにより速度定数の評価を行いIR-induced proton transferを議論する予定である。このとき、熱浴を反応経路に平行な方向と垂直な方向に分けることにより溶媒和座標を用いて解析する。 加えて、量子化学計算から得られるエネルギーをEVBによりフィッティングする。

【結果】まず、HF軸方向に働く外力から得られるスペクトル密度を図1に示す。300, 1600, 3700cm^{-1}付近にそれぞれ並進、変角、伸縮モードのピークが存在する。これにLandau-Tellerの式を用いるとHFの振動緩和時間は約29 psとなり、過去の研究[2]から、HF伸縮から対称伸縮、非対称伸縮、変角の倍音への振動エネルギー移動時間は約19 ps, 64 ps, 8 nsと見積もられていることから、総計の振動緩和時間は約10 psとなることが分かる。

次に、溶媒和座標の相関関数をフーリエ変換して得られる反応座標の方向ベクトルを図2に示す。変角と伸縮のピークも存在するがここでは1500cm^{-1}以下のスペクトルを示す。約200, 400, 800cm^{-1}付近のピークはそれぞれ並進、FO水素結合、水の衡振（libration）に由来するので、プロトン移動には水の衡振が最も寄与していることが分かる。これはHFがプロトン移動する際ドナーである水分子に水素結合している水分子が回転するという過去の研究結果や量子化学計算 (図4

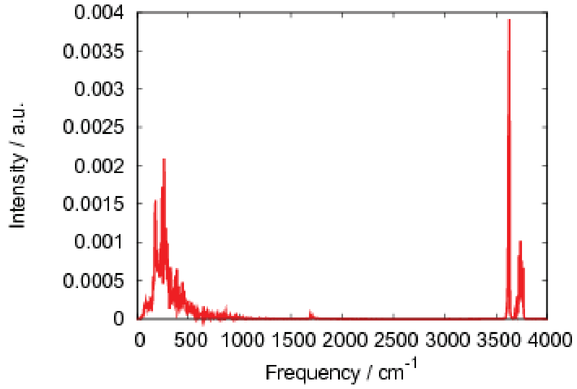

図 1. スペクトル密度

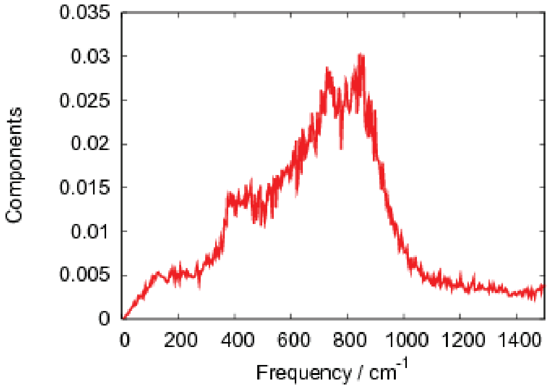

図 2. 反応座標の方向ベクトル

(b) の矢印) と一致する。また、反応座標に垂直な成分のスペクトル (摩擦核のフーリエ成分) が図3で、図2とは対照的に並進、FO水素結合のピークが大きいことから反応座標に付随している熱欲は主に並進、FO水素結合に由来することが分かる。

さらに、溶媒和座標の相関関数を計算すると約0.2 psで減衰することから溶媒の再配置にかかる時間は約0.2 psであることが分かった。よって、振動緩和より溶媒の再配置のほうがずっと速いので、HFのプロトン移動は振動緩和に阻害されることなく進行し、IR-induced proton transferは起こりえると推測できる。しかし、溶媒和座標だけでなくプロトンの座標も考慮する必要があるので、本研究ではEVBを用いる。

最後に、量子化学計算 (MP2/aug-cc-pVDZ) とEVBフィッティングにより得られたポテンシャル面を図4 (a) に、最適化された構造を図4 (b) に示す。ここで、水溶液中のプロトン移動を想定して図4 (b) に示すような構造に部分的に拘束をかけて最適化した。EVBフィッティングの精度はまずまずで、R_{FO} = 2.6 Å でのエネルギー障壁の高さとエネルギー差はともに約14.4 kcal/mol となった。本発表では、これらの詳細な解析を議論する予定である。

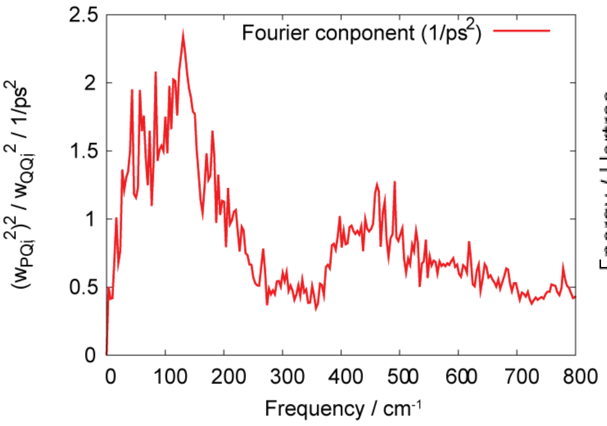

図 3. 摩擦核のフーリエ成分

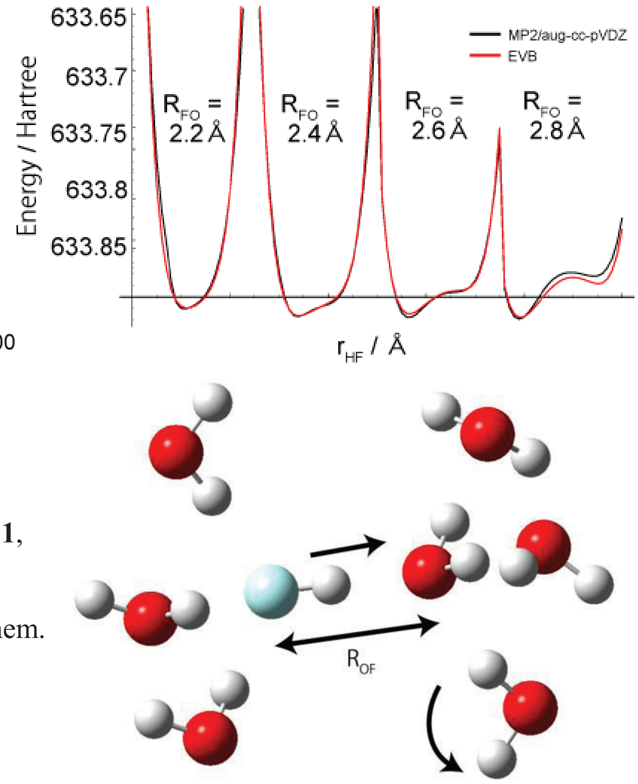

図 4. (a) 量子化学計算 (MP2/aug-cc-pVDZ) と EVB フィッティング

(b) 最適化された構造 $HF(H_2O)_7$

【参考文献】

[1] K. Ando and J. T. Hynes, J. Phys. Chem. B **101**, 10464, (1997).

[2] D. Laage, H. Demirdjian and J. T. Hynes, Chem. Phys. Lett. **405**, 453, (2005).