

核を量子化した量子古典混合系分子動力学シミュレーションによる

溶液中の分子内プロトン移動反応の解析

(名大工)○山田 篤志、岡崎 進

【序】 プロトン移動反応の研究が多数なされている中、これまでの理論的研究では孤立分子系または少数分子系を対象としたものが中心であり、溶媒効果と熱揺らぎが存在する溶媒中のプロトン移動に対し、特にトンネル効果などの核の量子効果をも取り入れたダイナミクスから反応機構を解明しようとする試みは、方法論の未発展や膨大な計算量のため非常に少ない。本研究グループではこれまでに、量子古典混合系近似に基づいて核の量子効果を取り入れながらも溶媒中の化学反応を取り扱うことのできるシミュレーション手法を提案してきた^{[1][2]}。そこで本研究では、プロトン移動反応に対する溶媒効果および量子性の寄与を検討するため、本シミュレーション手法を水溶液中マロンアルデヒド(図1)へと展開し、分子内プロトン移動反応の量子古典混合系 MD シミュレーションを行った。

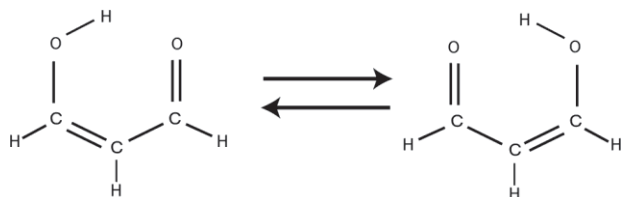


図1 マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応

【計算】 本 MD 計算では、マロンアルデヒド分子と水分子(721 個)を配置した系に対して、マロンアルデヒド分子の反応の自由度 IRC について時間依存のシュレーディンガー方程式を解くと同時に溶媒分子に対するニュートン方程式を連立させながら時間発展を得る。この時のマロンアルデヒド分子から水分子への相互作用には Surface Hopping 近似を採用する。

マロンアルデヒド分子のポテンシャルには、八木らの計算した *ab initio* 計算の数値データ^[3]に基づいて IRC および IRC に直交する基準振動の座標系に対するポテンシャルエネルギー曲面を求めたうえで基準振動方向の運動を零点振動エネルギーに近似して IRC 上のポテンシャル曲線へ足し加えて得た有効 1 次元ポテンシャルを用いる。

常温常圧の異なる初期配置からはじめた 50 本の NVE アンサンブルによるシミュレーションをそれぞれ 100ps ずつ行った。

【結果】 量子古典混合系 MD シミュレーションより、水溶液中マロンアルデヒドのプロトン移動反応はピコ秒のオーダーで起きており、その反応にはトンネルおよび熱活性の両方

の反応機構が現れることが得られた。マロンアルデヒドの有効ポテンシャルのバリアの高さは約 1.5kcal/mol なので、真空中で常温程度の運動エネルギーではバリアを超えることができないことから、溶媒が反応を促進させていることがわかる。また、溶媒との相互作用により、反応ポテンシャルのバリアが零点振動より低いまたはなくなった状態も現れ、この時にも反応が起こることが得られた。

図2にシミュレーションから得られた軌跡の一部を示す。黒色の線は左側のポテンシャル井戸内の振動状態のエネルギー、灰色の線は右側のポテンシャル井戸内の振動状態のエネルギーの時間発展を示す。色のついた線は、各時刻で占有している振動状態であり、Surface Hopping 法により状態遷移を起こす。状態遷移が起きた後は色を変えて示している。約 80fs の所で右側の井戸内の零点振動状態から左の井戸の零点振動状態へ、エネルギー準位がほぼ同じになった時点でトンネル移動が起きた。約 360fs および 390fs の所で左側の井戸内で振動励起がそれぞれ起き、約 440fs の所でバリアよりエネルギーの高い第二振動励起状態から右側の井戸の振動基底状態へ遷移が起きた(熱活性反応)。この時の遷移におけるエネルギー差は溶媒が吸収している。

一方、プロトン移動反応に対する量子性の寄与をより深く理解するため、この系に対する古典近似による MD シミュレーションを行い、その結果と量子古典混合系 MD 計算の結果とを比較した。結果の詳細は当日の発表で報告する。

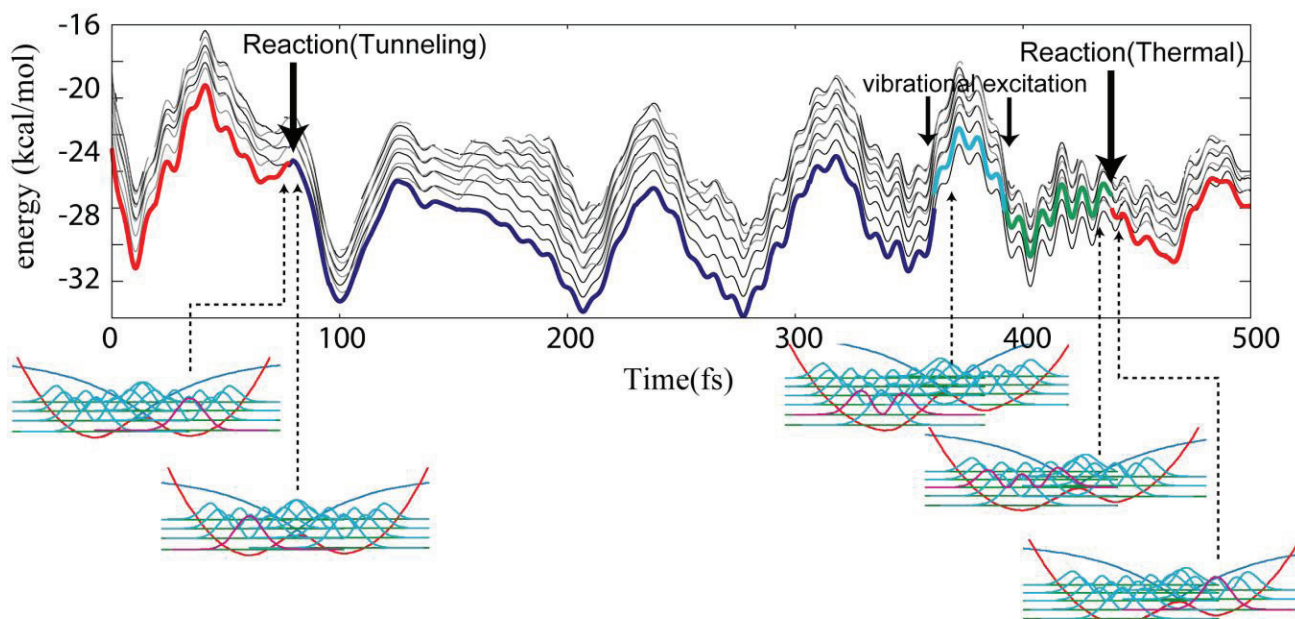


図2 量子古典混合系 MD シミュレーションによるプロトン移動反応

【Reference】

1. Atsushi Yamada and Susumu Okazaki, *J. Chem. Phys.***124** (2006) 094110(11pages)
2. Atsushi Yamada and Susumu Okazaki, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 044507(8pages)
3. Kiyoshi Yagi, Tetsuya Taketsugu and Kimihiko Hirao, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 10647-10655