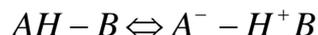


溶液内反応空間ハミルトニアン構築とダイナミクスへの適用

(京大iCeMS¹ 京大院理²) ○青野信治¹, 山本武志², 加藤重樹²

【序】プロトン移動過程は溶液内反応、生体内反応の中でも基本的かつ重要であり、多くの実験や理論によって研究の対象とされてきた。本研究は中でも特に極性溶媒中での中性分子内プロトン移動反応のダイナミクスについて取り扱う。

中性分子内プロトン移動反応は模式的に表すと



のように、極めて簡潔な反応となり得る。ここで重要な特徴は、プロトンの移動に伴って反応物で共有結合性であった構造が生成物では電荷分布の偏ったイオン性の構造へ変化する点で、このプロトン移動反応が進行するにはイオン性構造を安定化するような周囲の環境が必要であり、気相中では起こらない点が知られている。従って、溶液内の中性分子内プロトン移動反応を取り扱うには化学結合の変化のみならず、イオン性構造の安定化に不可欠な静電相互作用に関わる集団的溶媒構造の変化や、質量面からプロトンの量子効果といった点などを考慮する必要があり、その反応の簡潔さに反して理論的な扱いの上で多くの課題がある。

以上の点で溶質周囲の集団的溶媒構造に対する溶質の誘起分極に基づいた電子状態計算による記述のみならず、各集団的溶媒構造下でのプロトンに掛かるポテンシャル面を計算する必要があり、従来の QM/MM 計算は原理的に記述できるものの、その統計平均に要するコストは大きい困難となる。また QM/MM 計算と異なるアプローチとして RISM-SCF 法や PCM 法といった手法があるが、これらは方程式を解く事によって平衡自由エネルギーを基本物理量とするため、統計平均に必要であった計算コストを大幅に削減する事が可能となる。しかしながら従来の形式では独立な溶媒自由度が未定義であるために、一定溶媒配置下でのプロトン波動関数に関わるポテンシャル面を定める事ができず、集団的溶媒自由度とプロトン座標を含む溶質自由度の間で独立な変数定義に基づいた方法論の開発が必要となる。

【方法】溶液内プロトン移動反応を扱うために、本研究では集団的溶媒自由度として生成物の安定化に重要な物理量、即ち溶質に掛かる静電ポテンシャル \mathbf{V} を選び、この静電溶媒座標 \mathbf{V} と溶質座標 \mathbf{x} によって張られる部分空間上でのハミルトニアンを定義する事でダイナミクスを取り扱う。溶質自由度に関して反応経路ハミルトニアン[1]に倣って注目するプロトン座標と donor-acceptor 間距離以外の自由度を調和振動子として近似し、溶媒自由度を静電溶媒座標へと縮約した部分空間でのポテンシャルは Cartesian 座標で定まる全ポテンシャル表現において、補空間についての統計平均化を自由エネルギー表現に倣って利用する事で行う。

これにより得られる平均場を本研究における部分空間ポテンシャル \mathbf{A} とみなすが、更なる計算コストの削減の為に、静電溶媒座標の平衡値 \bar{V}_{eq} まわりで二次展開する事によって解析的な関数形の導出を試みた。結果、静電溶媒座標に関する 0 次項と 2 次項により得られる。

$$A_{eq}(\bar{V}_{eq}) = E_{solute}(\bar{V}_{eq}) + \Delta\mu$$

$$\Delta A = (\mathbf{V} - \bar{V}_{eq})^T \cdot (\mathbf{K}_V + \beta^{-1} \boldsymbol{\sigma}_V^{-1}) \cdot (\mathbf{V} - \bar{V}_{eq})$$

前者は従来の平衡自由エネルギー A_{eq} に対応し、後者は静電溶媒座標が平衡値からずれる事による溶質分極と溶媒ゆらぎの寄与項の和として与えられる。ここで E_{solute} は溶質エネルギー、 $\Delta\mu$ は平衡溶媒和エネルギー、 K_v は Charge Response Kernel、 σ_v は Covariance Matrix であり、分布関数を介した溶媒構造的な部分空間ポテンシャル A として RISM-SCF 法を用いて本研究では定める事とする。

ハミルトニアン構築において静電溶媒座標に関する運動項と、溶媒自由度を縮約した事で生じた散逸項があるが、それらについても古典 MD による情報から定義する事によって、目的とする部分空間での反応ダイナミクスの解析を可能とした。本研究の基本方針となる部分空間におけるダイナミクスの解析は、古くは溶液内反応経路ハミルトニアン[2]に遡り、誘電体モデルにおいて分極場に関わる変数を溶媒座標に選ぶ彼らの提唱モデルと比較すると、本研究での部分空間ポテンシャルは溶媒構造的な点で優位性があると考えられる。

【適用】本研究では実際に構成したハミルトニアンを、2,3,5,6-tetrachlorophenol-trimethylamine (2,3,5,6-tetrachloroPh-TMA) 錯体 (図1) を溶質に、methyl chloride (CH₃Cl) を溶媒に選び、プロトン移動反応についてダイナミクスを調べてみた。明示する溶質自由度として O-H 間と N-H 間の距離の差をプロトン座標 r_p 、N-O 間距離 R を donor-acceptor 間距離のように定義する事で、まず平衡自由エネルギー面を RISM-RHF/MP2 により計算した (図2)。

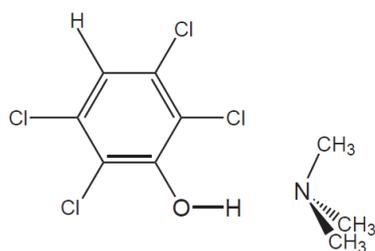


図1 : 2,3,5,6-tetraPh-TMA

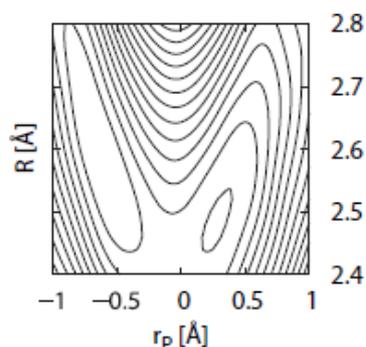


図2 : 平衡自由エネルギー

プロトンの量子効果の必要性からプロトン座標は量子的に、静電溶媒座標は古典的に扱う。本研究は2つの異なる準位間の量子遷移を考慮しつつ state specific な古典溶媒運動を解析する MD with quantum transition (MDQT) 法[3]を用いる事で、プロトンの遷移確率に従った trajectory 分岐を生じさせ静電溶媒座標に対する運動変化を計算した。但し、本研究では計算コストの削減のため、その質量比により大きく歪曲した N-O 間距離 R について断熱変数と扱い、プロトン座標に関する一次元問題を解いた結果を R の初期分布について統計平均をとる事により反応速度定数などの計算を行っている。

特に反応物のプロトン準位は熱分布的に基底状態にある為、可能性のある非断熱遷移は 0-1 準位間になるが、それが反応に影響を与えるのか否か。またプロトン移動過程において重要な溶媒基準振動の特徴や、プロトン移動と溶媒構造変化においてどちらが先に起こるのかについて調べた。

本研究のダイナミクス解析により得られた結果について詳細は当日に発表する。

【参考文献】

- [1] T. Carrington, Jr. and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **84**, 4364, (1986)
- [2] S. Lee and J. T. Hynes, J. Chem. Phys. **88**, 6853, (1988)
- [3] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061, (1990)