

## 水溶液中の振動緩和とプロトン移動

(\*京大院理) ○城塚 達也\*, 安藤 耕司\*

希釈フッ化水素酸は以下に上げる2つの特異な物性を持つことで有名である：

(1) 希釈フッ化水素酸は弱酸だが他のハロゲン化水素酸や濃フッ化水素酸は強酸。

(2) 温度が下がると酸性度が上がる。また、安藤らはHFを赤外光で励起するとプロトン移動が起こりやすくなる(図1, JPCA **103**, 10398 (1999))と示唆した。これは凝縮相中の基底状態コヒーレントコントロールの応用例としても興味深い。よって、本研究では多状態経験的原子価結合法(MS-EVB)を用いて希釈フッ化水素酸中の弱酸性の原因となる水素結合ネットワークと赤外励起プロトン移動のダイナミクスを解明を目的とする。

まず、希釈フッ化水素酸中の弱酸性の原因は反応エントロピーの減少であることが知られているが、それを表す指標の一つとして四面体・並進オーダーパラメーター $Q \cdot t^*$ に着目した。プロ

トン移動の反応物から生成物までにF原子付近の $Q$ が増加しO原子付近の $Q$ が減少し、 $t^*(F)$ は増加するのに対し $t^*(O)$ ほとんど変化しないことが分かった。これは図2に示すように四面体性が生成物側で増加しF原子周りの秩序が大きくなったことを示している。

さらに、非平衡MDを行った結果、振動緩和が溶媒の再配置に比べて十分に遅くないことが分かった。この結果からHFを振動励起した後、遷移状態で反応物と生成物が半分ずつに振り分けられる描像ではなく、振動緩和と溶媒の再配置が競争的に進行することが分かった。また、酸解離が進行して生成する contact ion pair に水素結合していた水分子がプロトン移動の際に回転して再配置すること(Presolvation 前期水和メカニズム)はよく知られているが、今回のトラジェクトリーからも同様の結論が得られ、さらにこれが反応の律速段階であることが分かった。

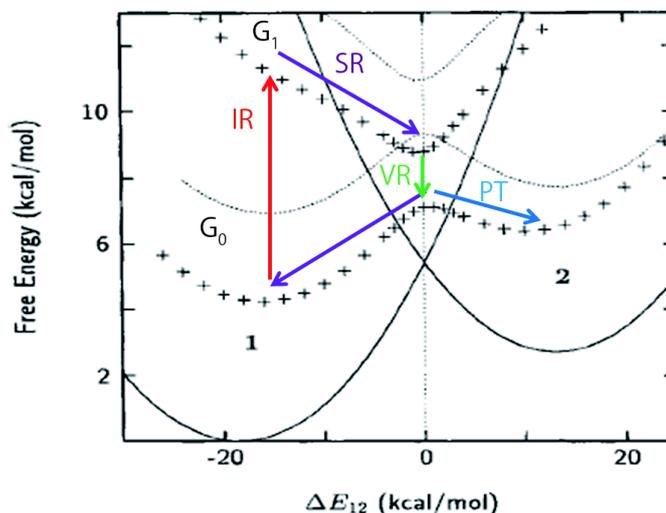


図1. 溶媒和座標  $\Delta E_{12}$  vs 自由エネルギー曲線. 1, 2 は反応物と生成物を示し、 $G_0$  と  $G_1$  は振動基底状態と第一励起状態を示す. IR, SR, VR, PT は Infrared (excitation), Solvent Reorganization, Vibrational Relaxation, Proton Transfer の略.

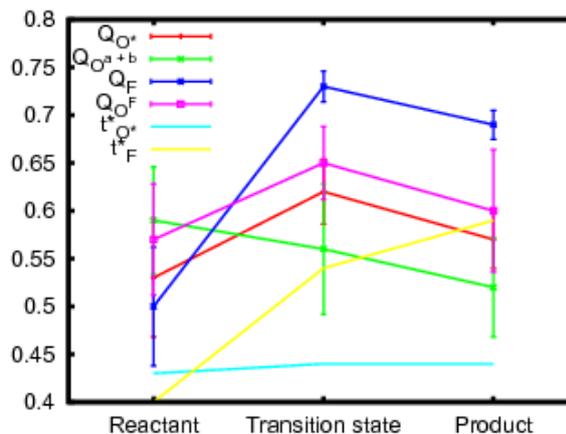


図2. 四面体・並進オーダーパラメーター $Q \cdot t^*$ . 各原子のラベルは図3に示し、誤差棒は分散を表す.

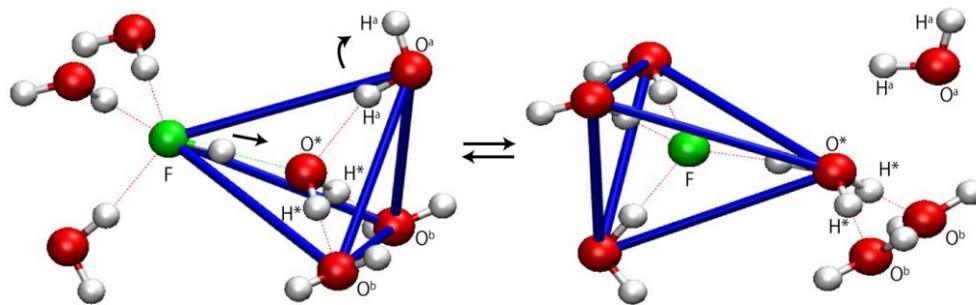


図 3. プロトン移動前後の構造. 点線は水素結合を、青棒は四面体的であることを表している。また、黒矢印はプロトン移動に関わる運動を示す。