

3E05

量子古典混合系近似に基づいた分子動力学シミュレーションによる 無極性溶媒中の分子内プロトン移動反応の反応機構

(名大院工) ○小嶋秀和、山田篤志、岡崎 進

【緒言】

プロトン移動は様々な系で起こる反応であり、溶液、生体系や燃料電池の電解質内等で起こっている。これらの反応に対しては、プロトンの質量が軽いため量子効果が重要であると考えられている。本研究グループはこれまでに、量子古典混合系近似の枠組みにおいて、反応の自由度を量子

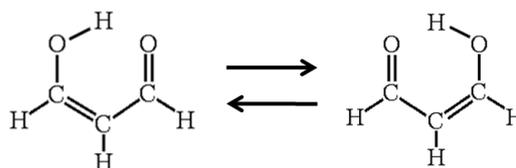


図 1. マロンアルデヒドの
分子内プロトン移動反応

化した分子動力学法の開発を行ってきた[1, 2]。本研究はこの計算手法を用いて量子性の反応ダイナミクスに対する寄与を明らかにするとともに、溶媒種による反応機構の相違を系統的に検討する事を目的とする。ここでは溶液中におけるマロンアルデヒド(図 1)の分子内プロトン移動反応の系を用いる。マロンアルデヒドは分子内プロトン移動反応のモデル系として多くの研究が行われ、気相中絶対零度におけるトンネル移動による反応機構の詳細が明らかにされてきた。この系に対して、熱揺らぎや溶媒との相互作用が影響する溶液中における反応機構を検討することは興味深い。これまでに、同手法によるプロトン性極性溶媒である水中でのマロンアルデヒドのプロトン移動反応の解析を、量子性と溶媒効果に着目して行ってきた。今回は無極性溶媒である Ne 溶媒中における反応機構を解析し、水中の結果と比較する。

【計算方法】

量子古典混合系計算における量子状態の時間発展は、反応物と生成物に分けられた化学反応の描像の振動波動関数に対する時間依存のシュレディンガー方程式を数値的に解く [2] ことにより得た。量子-古典系間の相互作用には Surface Hopping 法を用い、状態間遷移は fewest switches アルゴリズムにより決定した。マロンアルデヒドには IRC に沿った反応経路に零点振動エネルギー補正を加えた有効 1 次元ポテンシャルのモデルを採用した。この時、八木ら [3] の分子軌道計算(MP2/6-31G**)のデータを用いた。分子間相互作用には OPLS-AA のモデルを用いたが、マロンアルデヒドにおいては、LJ パラメータが反応物から生成物へ直線的に変化するモデルを採用した。分子間相互作用の計算は 12 Å でカットオフした。周期境界条件下の各辺 28 Å の単位セル中にマロンアルデヒド 1 個と Ne721 個を配置した系に対し、NVE アンサンブルによる量子古典混合近似および完全古典近似の分子動力学シミュレーションをそれ

ぞれ実行し、各 4.5ns の軌跡を得た。

【結果】

量子古典混合シミュレーションで得られた反応の軌跡の例を図 2 に示す。4000fs 付近で振動励起が起こり、4220fs 付近でトンネル移動反応が起こっている。軌跡データの統計的な解析を行った結果、Ne 溶媒中の反応ポテンシャル曲線は対称型の double-well ポテンシャルに近い形で揺らいでいた。これは大きなポテンシャルの変形を示した水中の場合と異なっており、溶媒分子の違いにより反応ポテンシャル曲線が大きく異なることを示している。反応においては、量子古典混合系の方が完全古典系よりも反応速度が大きかった。その最も大きな要因はトンネル移動効果であり、量子性の寄与が大きいことが示された。また熱活性反応は完全古典系よりも量子古典混合系の方により多く起こった。これは零点振動の寄与であると考えられる。これらの反応機構の傾向は水溶液中での結果とは異なっており、両者の反応メカニズムの差が得られた。

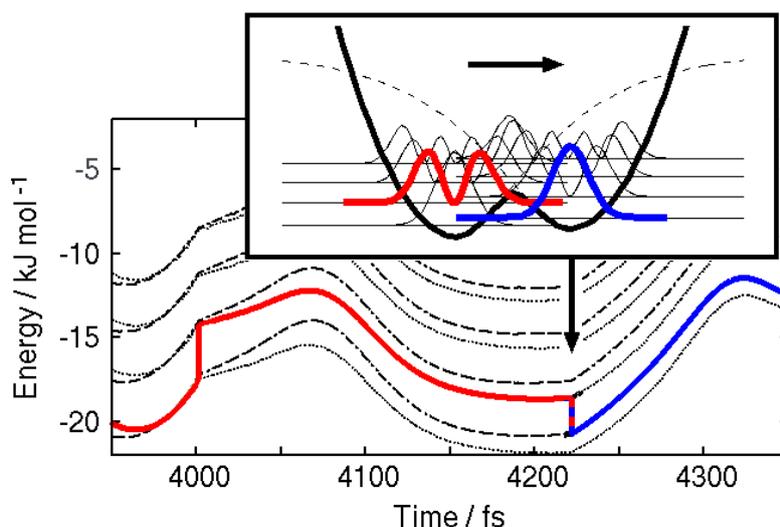


図 2. 量子古典混合計算によるトンネル移動反応の例。点線と破線の黒線はそれぞれ反応物と生成物側の振動エネルギー準位の軌跡を、実線は各時間の占有状態 (赤は反応物状態、青は生成物状態)を表わしている。挿入図には反応時のポテンシャルカーブとその振動固有状態を表わしている。ここでの色付きの実線は遷移前および遷移後の占有状態を示しており、図中の矢印の方向に反応が進行している。

[1] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (2006).

[2] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **128**, 044507 (2008).

[3] K. Yagi et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 10647 (2001).