

酢酸-メタノール錯体における二重プロトン移動反応についての理論的研究

(名工大院・工) 藤澤佑紀、志田典弘

Theoretical study of double proton transfer reaction of acetic acid -methanol complex

(Nagoya Institute of Technology) Yuki Fujisawa, Norihiro Shida

【序】プロトン移動反応は化学反応の代表的な反応の一つであり、特に多重プロトン移動反応は、生体内における諸反応で重要な役割を果たしている。しかし、その反応メカニズムについては未だ不明な部分が多く、理論と実験の両面から様々な分子を用いた研究が行われてきた。多重プロトン移動反応のモデル系としては、ギ酸二量体(FAD)が広く用いられてきたが、今回我々は、FAD よりもより対称性の低い酢酸-メタノール錯体について、量子力学的計算による理論的側面から、より一般的な反応メカニズムについての解析を行った。プロトン移動反応では、プロトンの軽さから生ずる量子効果が重要な役割を演じる。この効果には、反応障壁を通り抜けるトンネル効果や、複数の経路の存在を示す多次元効果が含まれる。トンネル効果については一般にトンネル二準位分裂(TS)がその大きさを知らるための指標となる。しかし、この酢酸-メタノール錯体の反応障壁(16.14 kcal/mol)は、プロトン移動反応の反応障壁としてはかなり大きく、TSは実質的には0に等しい。そこで本研究では、反応曲面法を用いて時間依存の波動関数の振る舞いを直接調べることにより、反応メカニズムの解析を行った。

【計算手法】多次元の反応曲面を定義するには、 $q_1 \sim q_4$ の4つの対称座標を反応座標に用いた。他の自由度については、逐次エネルギーが最低になるよう最適化し、反応曲面を定義した。

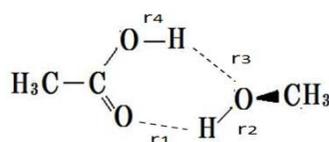


図1: 内部座標

$$q_1 = (1.100r_4 - 0.888r_3) + (0.888r_2 - 1.100r_1) \quad (1.a)$$

$$q_2 = (r_4 + r_3) + (r_2 + r_1) \quad (1.b)$$

$$q_3 = (r_4 - r_3) - (r_2 - r_1) \quad (1.c)$$

$$q_4 = (0.888r_4 + 1.100r_3) - (1.100r_2 + 0.888r_1) \quad (1.d)$$

$q_1 \sim q_4$ の座標はそれぞれ、「2つのプロトンの同期的な運動」、「酢酸分子とメタノール分子間の対称な伸縮運動」、「2つのプロトンの非同期的な運動」、「酢酸分子とメタノール分子間の非対称な伸縮運動」を表す。なお、 q_1, q_4 に関しては、以下の対称性を満足するように座標変換を施したものをを用いた。

$$V(q_1, q_2, q_3, q_4) = V(-q_1, q_2, q_3, -q_4) \quad (2)$$

電子状態の計算にはHF法とCCSD法を用い、まずHF/6-31G**による制限付き構造最適化を独立な960点で行うことで反応曲面を定めた。次に、その各点についてCCSD/6-31G**による計算により、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を求めた。各点におけるエネルギーは、次の解析関数により、最小二乗法を用いてフィットした。

$$V(q_1, q_2, q_3, q_4) = \sum_{i(=even)} \sum_{j(=all)} \sum_{k(=all)} \sum_{l(=even)} C_{ijkl} q_1^i q_2^j q_3^k q_4^l + \sum_{r(=odd)} \sum_{s(=all)} \sum_{t(=all)} \sum_{u(=odd)} C_{rstu} q_1^r q_2^s q_3^t q_4^u \quad (3)$$

量子力学的計算には、四次元の反応曲面Hamiltonianの固有解を、MCSCF法的な基底関数展開法により下から約10000個計算した。

$$\hat{H}(q_1, q_2, q_3, q_4) \psi_n(q_1, q_2, q_3, q_4) = E_n \psi_n(q_1, q_2, q_3, q_4) \quad (4)$$

時間依存の波動関数は、これらの定常解の疑似的な完全系で展開することにより表現した。

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, t) = \sum_n C_n \psi_n(q_1, q_2, q_3, q_4) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \quad (5)$$

【PES】 得られた平衡状態と遷移状態の対称座標は、以下の値となった。(単位: a.u.)

平衡状態 (min): $(q_1, q_2, q_3, q_4) = (\pm 3.598, 10.962, 0.431, 0.0)$

遷移状態 (ts): $(q_1, q_2, q_3, q_4) = (0.0, 9.223, 0.742, 0.0)$

図2~図5は、反応曲面上の PES を、様々な部分空間で切り出して等高線図で表したものである。

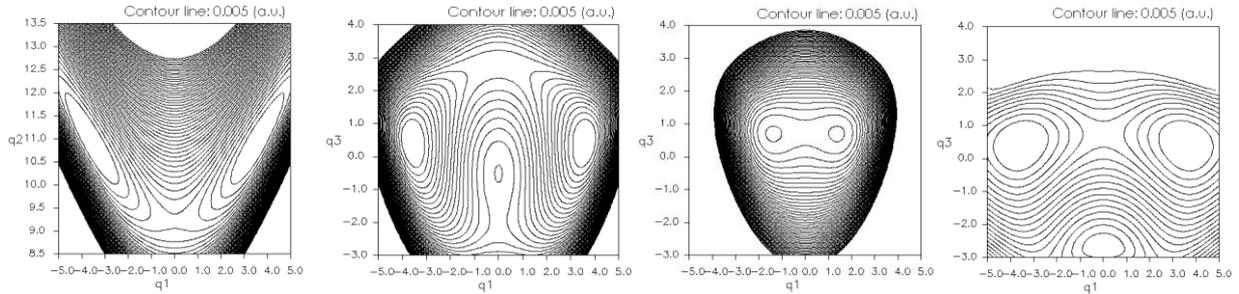


図 2. PES q_1 vs. q_2 (min)

図 3. PES q_1 vs. q_3 (min)

図 4. PES q_1 vs. q_3 (ts)

図 5. PES q_1 vs. q_3 (q_2 : 最適化)

図2は平衡状態での2つのプロトンの同期的な運動(q_1)と分子間の対称な伸縮運動(q_2)の自由度に対応した PES であり、対称二極小の形をしている。図3、図4は、平衡状態と遷移状態での、2つのプロトンの同期的な運動(q_1)と非同期的な運動(q_3)の PES である。 q_2 の値の変化に伴い曲面の形状も大きく変化し、 q_1 と q_3 、 q_2 の間には大きな相関があることが窺える。図5は、 q_2 の自由度を全て最適化した q_1 対 q_3 の曲面であり、丁度図 3 と図 4 の中間くらいの形状であることが分かる。

【結果】 図6は、PES の左側の極小値(min)に局在化した初期波束の反応の初期段階($t=250$ a.u.)における振る舞いを、 q_1 、 q_3 の関数として表したものである。なおこの計算では、全エネルギー(4257 cm^{-1})を反応障壁(5624 cm^{-1})よりも低く設定し、反応過程が 100% トンネル効果となるようにした。

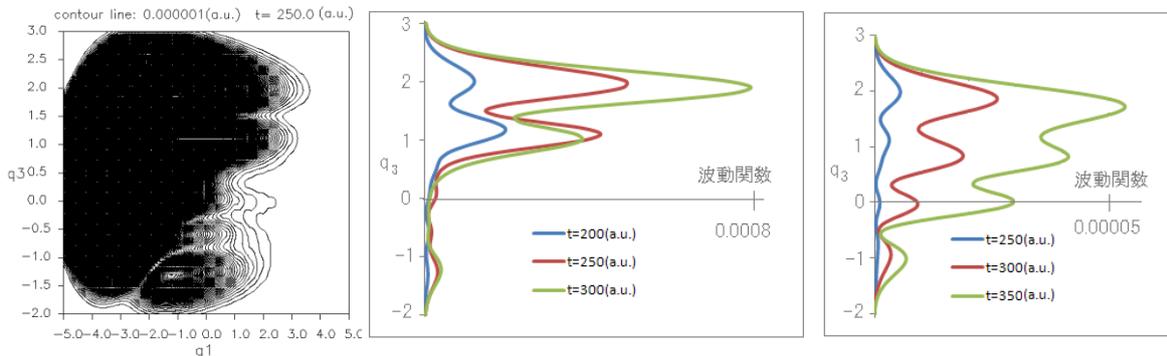


図6. 波束の時間発展 q_1 vs. q_3

図7. $q_1=0.0$ における波束の振る舞い

図8. $q_1=3.0$ における波束の振る舞い

図6からは、 $q_3 = \textcircled{1} 1.9$, $\textcircled{2} 1.0$, $\textcircled{3} 0.0$, $\textcircled{4} -1.2$ 付近を中心とした右側へ伸びる 4 本のピークが確認される。このうち $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$, $\textcircled{4}$ のピークは非同期的な運動に対応し、 $\textcircled{3}$ は同期的な運動に対応する。また相対的には、 $\textcircled{3}$, $\textcircled{4}$ に比べ $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$ が大きな確率振幅を持つピークであることがわかる。図7、図8は、与えられた q_1 における波束の確率振幅を q_3 の関数として時間の経過と共にどのように変化したかを表したものである。ここで図7は反応の分水嶺である $q_1=0.0$ の振る舞いを表したものの、図8はほぼ反応が完了した $q_1=3.0$ の振る舞いを表したものである。図7より、反応の分水嶺では時間の経過に関わらず、常に $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$ の2つのピークが優勢となることがわかる。これに反し図8では、確率振幅は小さいものの、 $\textcircled{3}$ の同期的な運動のピークの存在が読み取れる。この q_1 の値によって新たに出現したり消滅したりするピークの解釈については、現在解析を進めている。しかしながら図7、図8全体を見ると、大きな確率を持つのは常に $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$ 付近を中心とした非同期的な運動のピークであることがわかる。講演では、これらの詳細について報告する。