

電子移動を伴う水素移動反応に関する理論的研究

(東大院・工) 黒木 彩香, 牛山 浩, 山下 晃一

Theoretical studies on electron coupled hydrogen transfer reaction

(Univ. of Tokyo) Ayaka Kuroki, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita

【はじめに】

分子の波動関数を表現する方法には、原子価結合法 (valence bond(VB)法) と分子軌道法 (molecular orbital(MO)法) というふたつのモデルが存在する。これらふたつの大きな違いは、MO は実在するのに対し、VB 法で基本とするボンドが原子価という一定の公理に基づいて生み出された考え方のツールであるという点である。この差が起因した VB 法の限界がみられる例として、共鳴理論が挙げられる。マロンアルデヒドも共鳴構造式を用いて表現される分子のひとつである (図 1)。この分子では分子内プロトン移動反応が起こり、そのメカニズムは、まず OH の共有結合が切れ、水素結合を形成していたもう一方の酸素の非共有電子対へと電子を運びながらプロトンが移動し、新たな共有結合を形成すると説明されている。同時に、分子骨格は結合の組み換えではなく電荷の移動が起こると言われている^[1]。しかしながら、どのように電荷が移動するのかといったより踏み込んだ議論をするためには、MO 法での解釈が不可欠であり、Ehrenfest 分子動力学法 (Ehrenfest MD) を用いて電子の時間発展を追うことにより、動的な解釈が可能となる。近年では MO の直接観測が報告されており^[2]、フロンティア軌道論をはじめ、MO 法は化学反応のメカニズムを考えるスタンダードな手法のひとつとなった。化学反応のメカニズムをダイナミクスで解析し、MO 法に基づいて考察することにより、単純かつより深く理解できるようになると期待できる。

本研究では、マロンアルデヒドの基底状態分子内プロトン移動反応について、Ehrenfest MD を用い電子の時間発展から反応メカニズムの考察を行った。

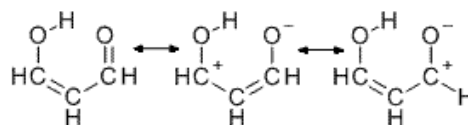


図 1. マロンアルデヒドの共鳴構造式

【計算方法】

Ehrenfest MD では、全波動関数を核と電子の波動関数の積

$$\Psi_{\text{total}} = \Phi(\mathbf{r}, t)\chi(\mathbf{R}, t) \quad (1)$$

で近似し、時間依存の Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2)$$

に代入することにより得られる、核と電子それぞれの従う方程式を連立して解く。両方程式について核を古典近似すると、核の自由度と電子の自由度双方の情報が核の運動にも電子の運動にも組み込まれる式を得る。電子波動関数を配置状態関数によって展開

$$\Phi(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = C_1(t) \begin{pmatrix} - & - \\ \uparrow & \downarrow \\ \uparrow & \downarrow \end{pmatrix} + C_2(t) \begin{pmatrix} \uparrow & - \\ - & - \\ \uparrow & \downarrow \end{pmatrix} + C_3(t) \begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ - & - \\ \uparrow & \downarrow \end{pmatrix} + \dots = \sum_I C_I(t) \Phi_I \quad (3)$$

し、配置間相互作用法 (CI 法) に基づいて電子状態の記述する^[3]と、原子核と電子を記述する方程式は以下のようなになる。

$$M_k \frac{\partial P_k}{\partial t} = - \sum_{I,J} C_I^*(t) \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{el}}^{I,J}}{\partial R_k} C_J(t) - \sum_{I,J,L} C_I^*(t) \left[-\mathcal{H}_{\text{el}}^{I,J} \left\langle \Phi_L \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_J \right. \right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_I \left| \Phi_L \right. \right\rangle \mathcal{H}_{\text{el}}^{L,J} \right] C_J(t) \quad (4)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C_I(t) = \sum_J \left(\mathcal{H}_{\text{el}}^{I,J}(R(t)) - i\hbar \sum_k \dot{R}_k(t) \left\langle \Phi_I \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \Phi_J \right. \right\rangle \right) C_J(t) \quad (5)$$

式(4),(5)を連立して解くことにより、核とそれに追従するように運動する電子の時間発展を表現する。これにより、移動する電子の量や方向、反応に関与する軌道の時間変化を追うことができる。なお、基底関数は STO-6G とした。

【結果】

マロンアルデヒドのプロトン移動の活性化エネルギーは酸素原子間距離に依存し、酸素原子間距離が小さくなるときに反応が起こりやすいことが知られている^[4]。一方の酸素原子を O₁、もう一方の酸素原子を O₂ とし、その間で移動する水素原子 H との距離 O₁-H、O₂-H および酸素原子間距離 O₁-O₂ の時間変化をプロットすると (図 2)、トラジェクトリ中でプロトンの運動と酸素原子の運動との比較的強いカップリングがみられるような、酸素原子間距離に依存するパスがみつかった。

酸素の 2p 軌道は、2p_x が炭素との σ 結合を形成し、2p_y は非共有電子対で占有、2p_z が π 軌道を形成している。図 2 に示したトラジェクトリ中での各 AO のポピュレーションの時間変化を調べると、プロトン移動の前に酸素 O₁ の 2p_x 軌道の電子が増加し、逆に O₂ の 2p_x 軌道の電子が減少して大小関係が入れ替わるという変化が見られた。それに対し、π 軌道を形成する 2p_z 軌道はほぼ増減がなかった。この結果は、プロトン移動において π 軌道ではなく σ 軌道の切断が寄与していることを意味する。このように、Ehrenfest MD によって MO 法に基づいた解析を行うことで、AO に着目したより深い議論が可能となる。詳細は当日報告する。

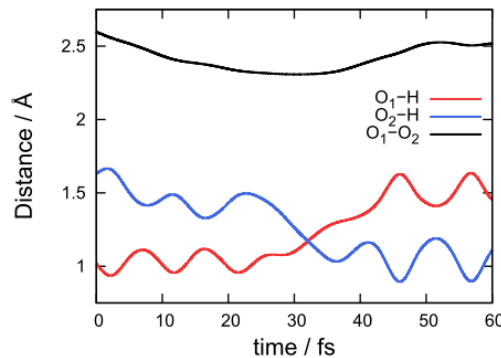


図 2. 酸素原子とプロトン、および酸素原子間の距離の時間変化

- [1] X. Krokidis, V. Goncalves, A. Savin, and B. Silvi, J. Phys. Chem. A, 102, 5065 (1998)
- [2] L. Gross, Nature Chem. 3, 273 (2011)
- [3] M. Amano and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. 122, 084113 (2005)
- [4] R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima, and R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc., 101, 3161 (1976)