

2P132

量子波束ダイナミクスによるイミダゾール間のプロトン移動シミュレーション

(金沢大院・自然) 堀 優太、井田 朋智、水野 元博

Simulation Studies of Proton Transfer between Imidazoles by Quantum Wave Packet Dynamics

(Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology,

Kanazawa University) Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

[序]

高プロトン伝導物質であるイミダゾールは、固体高分子型燃料電池の電解質として注目されており^[1]、現在イミダゾールを用いたプロトン伝導膜の設計ならびにプロトン伝導機構に関する研究が行われている^[2,3]。イミダゾール間でおこるプロトン伝導機構は、プロトン移動と分子の再配向運動の2ステップからなる Grotthuss-type mechanism が提唱されているが、その局所的なダイナミクスには量子効果が強く影響するため、分光学的にプロトンの運動を観測するのは困難である。一方、量子波束計算は光化学反応やプロトン移動反応のように量子効果が重要な役割を果たす系のダイナミクスをシミュレートするのに有効な方法として注目されており、結果を準古典的に解釈することができるので解析が容易であり広く使われている^[4]。

そこで、本研究ではイミダゾール間のプロトン移動に注目し、密度汎関数法(DFT)によって得られたポテンシャルエネルギー曲面(PES)上でのプロトン移動の量子波束シミュレーションから、そのダイナミクスを調べる。また、分子の再配向運動に対する PES 計算も行い、局所的なプロトン移動と分子運動との相関を解析する。

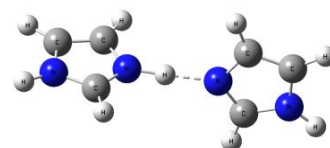


図 1 イミダゾール二量体の相互作用のモデル図

[計算]

イミダゾール二量体の安定状態および遷移状態の構造最適化を行った。これらの構造を基に、モデル分子の変位構造に対する全エネルギー計算を行うことでプロトン移動に関する PES を求めた。汎関数は B3LYP を用い、基底関数として Aug-cc-pVDZ を選択した。すべての計算は Gaussian03 で行った。次に、得られた PES 上でのプロトン移動の量子波束シミュレーションを行った。初期波束はガウス型関数を用い、時間に依存するシュレーディンガー方程式に基づき、波束の時間発展の様子を調べた。

[結果・考察]

安定状態と遷移状態のエネルギー差からプロトン移動のエネルギーバリアは 2.69 kJ/mol となった。また、遷移状態理論を用いて反応速度定数を求めると、 2.5×10^{13} /s になった。よって、統計力学的観点からプロトン移動の相関時間は 40 fs 程度であると見積もられた。

図 2 にイミダゾール二量体における水素結合軸の伸縮運動とプロトン移動に対する PES を示す。この PES の最小エネルギー経路を解析すると、イミダゾール間の大振幅振動と N-H 間の分子内振動が同期するモードによってプロトン移動が促進されると考えられる。一方、分子再配向運動に対する PES 計算から、イミダゾール二量体の水素結合軸に対するねじれ運動と変角運動は、プロトン移動を促進するモードではないことがわかった。ただし、ねじれ運動は、伸縮運動や変角運

動に比べて緩やかなポテンシャル曲率を示すことから、イミダゾールの再配向運動において支配的な運動モードであると考えられる。

プロトン移動について、水素結合軸の伸縮運動に対する PES の最小エネルギー経路を 1 次元のポテンシャルエネルギー曲面として選択し、量子波束シミュレーションを行った。波束の時間発展の様子を図 3 に示す。初期では右側に局在していた波束が、時間が経つにつれて左側に移っていき、36 fs において左側に局在している様子がわかる。

次に、ポテンシャルの中心をプロトン移動の反応分離面と仮定し、左右安定点におけるプロトンの占有率の時間変化を図 4 に示す。この結果より、初期では右側に占有していたプロトンが時間とともに、左側に移っていき、再び右側に戻るような振動運動していることを確認した。振動の平均周期からプロトン移動の相関時間は 41 fs 程度であると見積もられた。

結果の詳細ならびに 2 次元ポテンシャルエネルギー曲面での波束の運動については当日ポスターにて発表する。

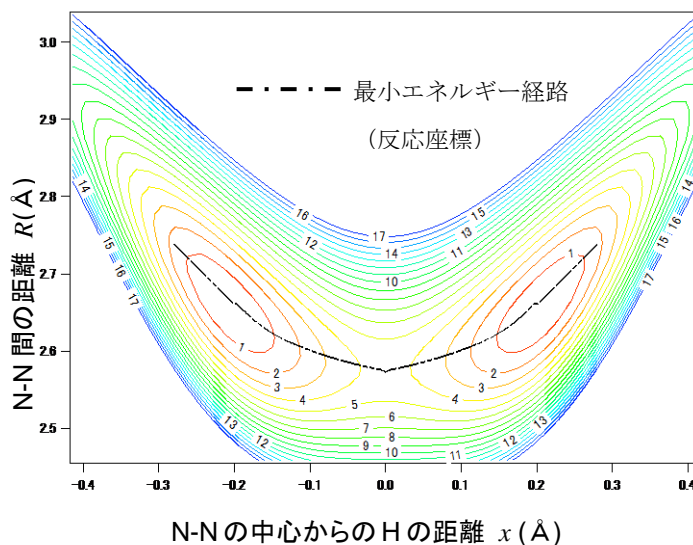


図 2 N-N 間の伸縮運動に対するポテンシャルエネルギー曲面

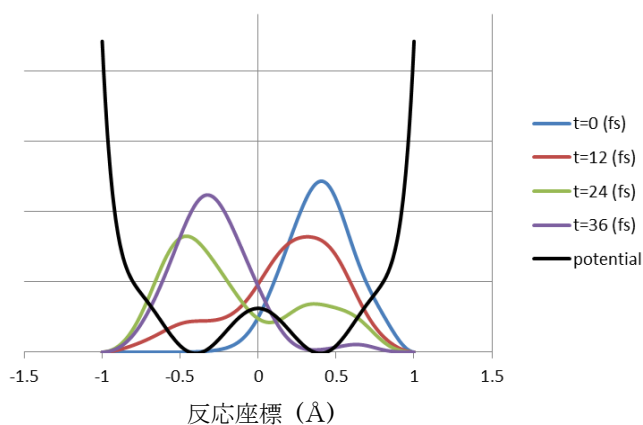


図 3 一次元ポテンシャル上の波束の様子

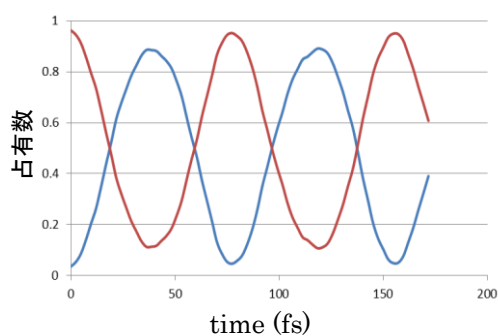


図 4 波束の占有率の時間

参考文献

- [1] K. D. Kreuer, et al, *Electrochimica Acta.*, **43**, 1281, (1998).
- [2] K. D. Kreuer, et al, *Chem. Rev.*, **104**, 4637, (2004).
- [3] W. Munch, et al, *Solid State Ionics*, **145**, 437-443, (2001).
- [4] J. A. Yeazell, T. Uzer, "The Physics and Chemistry of WAVE PACKETS" (John Wiley and Sons, New York, 2009)