

## 4E13

量子古典混合系近似に基づく分子動力学シミュレーションによる溶液中分子内  
プロトン移動反応の解析：Marcus 理論および実験との対応

(名大院工) 小嶋秀和、山田篤志、岡崎 進

### A Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics Study of Intramolecular Proton Transfer Reaction in Solvents

(Nagoya University) H. Kojima, A. Yamada and S. Okazaki

#### 【緒言】

プロトン移動は凝縮系における基幹的な反応であり、またプロトンの質量が軽いために量子効果が重要である。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化学反応の運動方程式の提

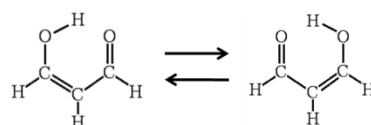


図1. MAの分子内プロトン移動反応

案を行い[1, 2]、この手法を H<sub>2</sub>O 溶媒中のマロンアルデヒド(MA, 図 1)の分子内プロトン移動反応へと適用してきた[3]。本研究では溶媒種による溶質-溶媒間相互作用の違いによる化学反応機構の相違を検討する事を目的として、極性溶媒である H<sub>2</sub>O 溶媒中と無極性溶媒である Ne 溶媒中での両シミュレーションの結果から、反応ダイナミクスに対する量子効果および溶媒効果の検討をするとともに、本計算と同類の反応の実験結果[4]および反応速度理論との比較を行い、その分子論的機構について解析を行った。

#### 【計算方法】

周期境界条件下の一辺 28 Å のセル中に MA 1 個と溶媒分子 721 個を配置した系を H<sub>2</sub>O 溶媒および Ne 溶媒に対してそれぞれ用意した。MA の力場には八木らの分子軌道計算 (MP2/6-31G\*\*) のデータ [5] を用いて 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。分子間相互作用の LJ パラメータには OPLS-aa を、クーロン点電荷には MP2/6-31G\*\* レベルの *ab initio* MO 計算による ESP 電荷の値を用い、カットオフ半径を 13 Å とし、12-13 Å の区間で switching 関数を用いた。量子古典混合系近似に基づく分子動力学シミュレーション(量子 MD)において量子系の MA 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による時間依存のシュレディンガー方程式を古典系の Ne 溶媒の Newton 方程式と連立して数値的に解く [2] ことで得た。量子系の状態は Surface Hopping 近似で表わし、状態間遷移は fewest switches アルゴリズムで決定した。量子 MD に加えて全古典近似のシミュレーション(古典 MD)を実行し各 5 ns の軌跡を得た。

## 【結果】

軌跡データの統計的な解析を行った結果を表1に示す。古典MDではNe溶媒中よりもH<sub>2</sub>O溶媒中の方で反応速度が大きかったが、逆に量子MDではNe溶媒中の方で反応速度が大きかった。これは相互作用の大きな極性溶媒中よりも相互作用の小さな無極性溶媒中の方が量子効果により反応速度が大きくなることを示している。この傾向は、反応の自由エネルギー差が小さい場合に溶媒の比誘電率が大きくなるに従い反応速度が小さくなるという溶液内プロトン移動反応の実験結果の傾向[4]と一致している。また古典MDの結果は遷移状態理論による反応速度の予測と、そして量子MDの結果はMarcus理論による予測と定性的に一致した。

これらの傾向の分子論的機構を得るために解析を行った。量子MDの反応機構でトンネル移動反応は両溶媒において大きな割合を占めており、この機構の寄与により古典MDと量子MDとで二つの溶媒中での反応速度の逆転が起こっている。これは溶媒中の反応ポテンシャル曲線の形および変化から説明できる。H<sub>2</sub>O溶媒中では極性分子の溶媒和により反応物側のポテンシャル井戸が大きく安定化されて非対称型のポテンシャル曲線になり、反応の機会は大きな熱揺らぎにより反応物側が不安定化した時である。これに対し、Ne溶媒中では溶媒和による反応物側の安定化は殆どなく、反応ポテンシャル曲線は反応物側と生成物側の安定性が同程度で対称的であり、状態間の振動エネルギー準位が近く常にトンネル移動反応が起こり易い状態にある事と、熱揺らぎにより低いバリアが出現する事で波動関数の重なりが大きくなる事が、トンネル移動反応を促進させる。古典力学的にも起こりうる熱活性反応とバリア消失時の反応をみると、これらの和は、量子MDでは両溶媒で零点エネルギーによる反応の促進が見られたが、両MDにおいてH<sub>2</sub>O溶媒中の方で反応回数が大きかった。つまりはこれらの反応機構では溶質-溶媒間相互作用による反応促進が支配的であった。

表 1. Ne および H<sub>2</sub>O 溶媒中の 5 ns 分の反応とその反応機構

	Ne溶媒		H <sub>2</sub> O溶媒	
	量子MD	古典MD	量子MD	古典MD
全反応回数	4433	768	3511	1790
反応速度(ps <sup>-1</sup> )	0.89	0.15	0.70	0.36
反応機構				
トンネル移動反応	2811 (63.4%)	-	1168 (33.3%)	-
熱活性反応	1616 (36.5%)	763 (99.3%)	1625 (46.3%)	1399 (78.2%)
バリア消失時の反応	6 (0.1%)	5 (0.7%)	718 (20.5%)	391 (21.8%)

【参考文献】 [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] A. Yamada and S. Okazaki, in preparation. [4] K. S. Peters and G. Kim, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2598 (2004). [5] K. Yagi et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 10647 (2001).