

3P113

イミダゾール分子間のプロトン移動における透熱ポテンシャル

(金沢大院・自然) ○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

Diabatic Potential for Proton Transfer between Imidazole Molecules

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

[序]

プロトン移動反応のような化学反応の理論的取り扱いのひとつとして、ポテンシャルエネルギー曲面の作成が挙げられる。実際の計算においては Born-Oppenheimer 近似に基づき、ある核配置に対して、量子化学計算による全電子エネルギーを求めることによって断熱ポテンシャルエネルギー曲面が得られる。断熱ポテンシャルが得られれば、種々の方法により散乱断面積や反応速度定数、また反応経路などの解析が可能となる。一方、断熱ポテンシャルとは別に透熱ポテンシャルから化学反応を理解しようとする研究もなされている。断熱系ではなく、透熱ポテンシャルは量子化学計算からは一意的に決定できず、一般的にある種の近似が必要ではあるが、断熱表現では考慮しにくい電子励起状態との非断熱相互作用をあらわにポテンシャルに含めることができ、運動方程式の観点からは取り扱いが容易となる。しかし、透熱ポテンシャルの研究はモデル系に限られており、実在系に対してほとんど適用例が報告されていない。

プロトン移動反応は、化学反応の中でも基礎的かつ重要な反応であり、有機化学や生物化学などの様々な分野において注目されており、多くの場合 1 次元の反応座標に沿った断熱ポテンシャル上の力学として取り扱われてきた。しかし、化学結合の切断と生成の観点から反応を理解していく上でも透熱ポテンシャル上での議論が重要であると考えられる。そこで本研究では、イミダゾール分子二量体のプロトン移動反応に注目し、量子化学計算によって得られる分子間のプロトン移動および振動運動を考慮した 2 次元の断熱ポテンシャルから、透熱ポテンシャルを作成し、プロトン移動反応に関する知見を得ることを目的とする。

[計算・理論]

Fig.1 のようなイミダゾール分子二量体に対して水素結合軸の伸縮運動とプロトン移動に対する 2 次元の断熱ポテンシャルを計算した。計算には DFT を用い、汎関数を B3LYP、基底関数として Aug-CC-pVDZ を選択した。

透熱波動関数 χ^{di} の断熱波動関数 χ^{ad} への変換は、断熱-透熱変換行列 U を用いると、 $\chi^{ad} = U\chi^{di}$ となる。断熱ポテンシャルエネルギー行列 V^{ad} は透熱ポテンシャルエネルギー行列 V^{di} を対角化することによって得られる。

$$V^{ad} = UV^{di}U^\dagger$$

今回は一次元の透熱ポテンシャルとしてプロトン移動前後の結合に対する 2 つの valence bond 配置を仮定し、透熱ポテンシャル行列の行列要素として、対角要素は Morse ポテンシャルを用い、非対角要素である非断熱相互作用としてガウス関数を用いた。それぞれ用いた関数を以下に示す：

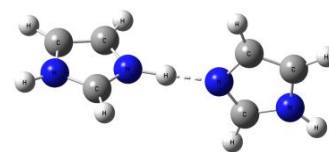


Fig.1 イミダゾール二量体の相互作用のモデル図

$$V_{11}^{di}(x) = D(e^{-2k(x+x_0)} - 2e^{-k(x+x_0)} + 1)$$

$$V_{22}^{di}(x) = D(e^{2k(x-x_0)} - 2e^{k(x-x_0)} + 1)$$

$$V_{12}^{di}(x) = Ae^{-bx^2}$$

量子化学計算により得られた断熱ポテンシャル曲面と、透熱ポテンシャルを比較することにより各透熱系での最適なパラメータを求めた。

【 結果 】

量子化学計算により得られた断熱ポテンシャルと、透熱系を仮定し最適化された一次元ポテンシャルを Fig.2 に示す。また、最適化により得られたパラメータを Table 1 に示す。イミダゾール分子間のプロトン移動における非断熱相互作用の強度 (A) は、プロトンの解離エネルギー (D) に対し 5 %程度であった。また、相互作用の半値全幅は 0.298 Å であった。

次に、同様に最適化された2次元系へ拡張した結果を Fig. 3, 4 に示す。図より透熱ポテンシャルを用いても、断熱系を十分に記述可能であることが確認された。二次元系で得られた非断熱相互作用の構造や、プロトンのダイナミクスに関する詳細は当日発表する。

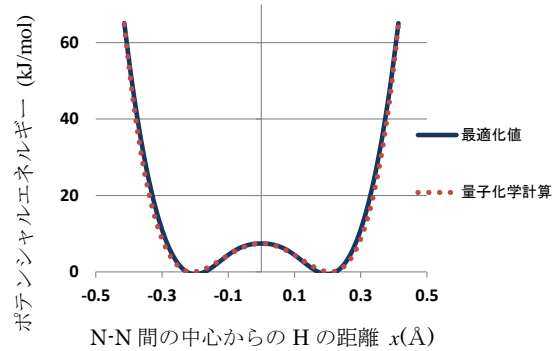


Fig.2 一次元のポテンシャルに対するフィッティング

Table1 得られたフィッティングパラメータ

| A (kJ/mol) | D (kJ/mol) | k (10^{10}m^{-1}) | b (10^{20}m^{-2}) |
|--------------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 31.18 | 667.7 | 1.321 | 31.26 |

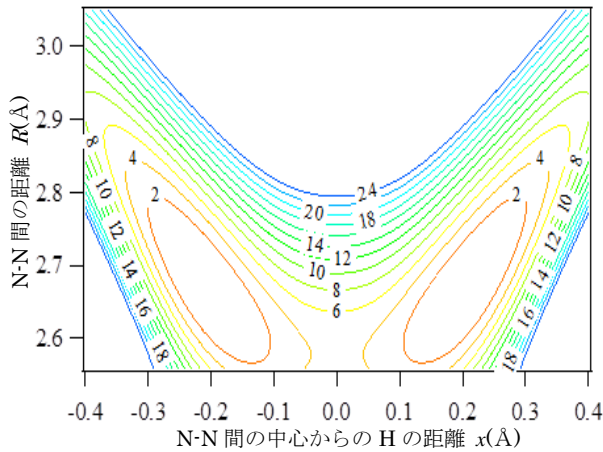


Fig.3 量子化学計算による断熱ポテンシャル

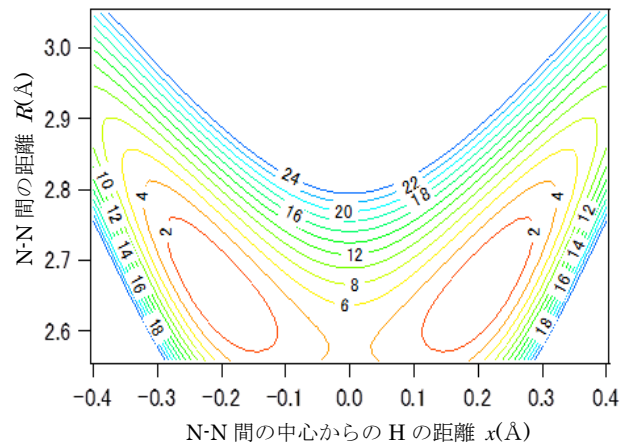


Fig.4 透熱ポテンシャルを用いた断熱ポテンシャル

【 参考文献 】

- [1] Y. T. Chang, et al, *J. Phys. Chem.* 94, 5884, (1990).
- [2] Y. Kim, et al, *J. Chem. Phys.*, 112, 6, (2000).