

1P092

分子間プロトン移動反応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 Intermolecular Proton Transfer

(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。多くの研究では、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作成される。一旦、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。

透熱ポテンシャルは核の運動に対して電子状態が変化せず、その物理的性質は同じであるため、原子価結合(VB)波動関数を用いることによって作成することができる^[1]。特に、Empirical Valence Bond(EVB)法^[2]は溶液系での化学反応を記述する方法として用いられており、ab initio MD に比べて計算コストを格段に抑えることができる点から多くの研究がなされている。透熱系として2状態 VB 波動関数 ϕ_1 と ϕ_2 を考えると、断熱波動関数 Ψ は、

$$|\Psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle \quad (1)$$

と書くことができ、この時 $|\phi_1\rangle$ は始原系に対する VB 波動関数を表し、 $|\phi_2\rangle$ は生成系に対する VB 波動関数を表す。断熱ポテンシャルは透熱系のポテンシャル行列を対角化することによって求めることができ、それぞれは

$$V^{\text{ad}} = \frac{V_{11}^{\text{di}} + V_{22}^{\text{di}}}{2} - \sqrt{\left(\frac{V_{11}^{\text{di}} - V_{22}^{\text{di}}}{2}\right)^2 + V_{12}^{\text{di}2}} \quad (2)$$

によって関係づけられる。ここで、 V_{11}^{di} 、 V_{22}^{di} は透熱ポテンシャル、 V_{12}^{di} は透熱系での非断熱相互作用となる。EVB 法ではこれらのポテンシャルを決定する必要があり、透熱ポテンシャルを量子化学計算から直接的に求める方法もある。しかしポテンシャル上での化学反応の解析や動力学計算を行う上では、解析的な関数を用いる方が便利である。そこで、本研究では V_{11}^{di} 、 V_{22}^{di} としては化学結合を仮定した Morse ポテンシャル、 V_{12}^{di} としてはガウス関数^{[3],[4]}を用いることによって分子間プロトン移動反応における透熱ポテンシャルの作成方法を検討する。また、得られたポテンシャルからプロトン移動反応における化学結合描像に関する知見を得ることを目的とする。

[計算・理論]

プロトン移動反応系としてイミダゾールとアンモニアを取り上げ、水素結合軸の分子間伸縮運動とプロトン移動に対する二次元の断熱ポテンシャルを計算した。断熱ポテンシャル計算には

DFT を用い、汎関数を B3LYP、基底関数として Aug-cc-pVDZ を選択した。

今回用いた透熱系におけるポテンシャル行列関数として、それぞれ以下に示すように、対角要素は Morse ポテンシャル、非対角要素はガウス関数を用いた。

$$V_{11}^{\text{di}}(x) = D(e^{-2k(x+x_0)} - 2e^{-k(x+x_0)} + 1) \quad (3)$$

$$V_{22}^{\text{di}}(x) = D(e^{2k(x-x_0)} - 2e^{k(x-x_0)} + 1) \quad (4)$$

$$V_{12}^{\text{di}}(x) = Ae^{-bx^2} \quad (5)$$

量子化学計算により得られた断熱ポテンシャル曲面と、(2)式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・考察]

Fig.1 にイミダゾール間のプロトン移動における一次元の断熱ポテンシャル、透熱ポテンシャルの結果を示す。Fig.1 より $|x|$ が大きいところでは、透熱ポテンシャルと断熱ポテンシャルが一致しており、プロトンが窒素に近い位置ではプロトンは始源系か生成系側に結合していることがわかった。また、 $x=0$ だけでなく非断熱相互作用が広い範囲にわたって分布していることから、プロトンの始源系と生成系との結合の混ざり合いは、遷移状態だけでなく広い範囲にわたって起こっていることがわかった。

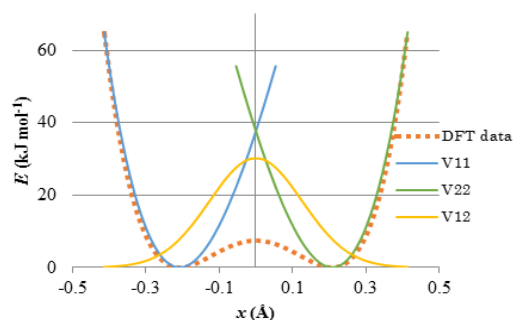


Fig.1 イミダゾール間のプロトン移動における断熱ポテンシャルおよび透熱ポテンシャル

Fig.2 に二次元における断熱ポテンシャルと得られた透熱ポテンシャルを用いて変換した断熱ポテンシャルの結果を示す。Fig.2 の(a)と(b)が一致を示していることから今回の透熱ポテンシャルの作成が妥当であることがわかった。また、今回透熱ポテンシャルを記述するのに必要となった参照点の数は断熱ポテンシャルのそれと比べて約 1/10 であり、より少ない参照点の数でポテンシャルを決定することができ、本研究における透熱ポテンシャルの作成は正確かつ有用な方法であることがわかった。

詳細な解析の結果およびアンモニアの結果等は当日ポスターにて発表する。

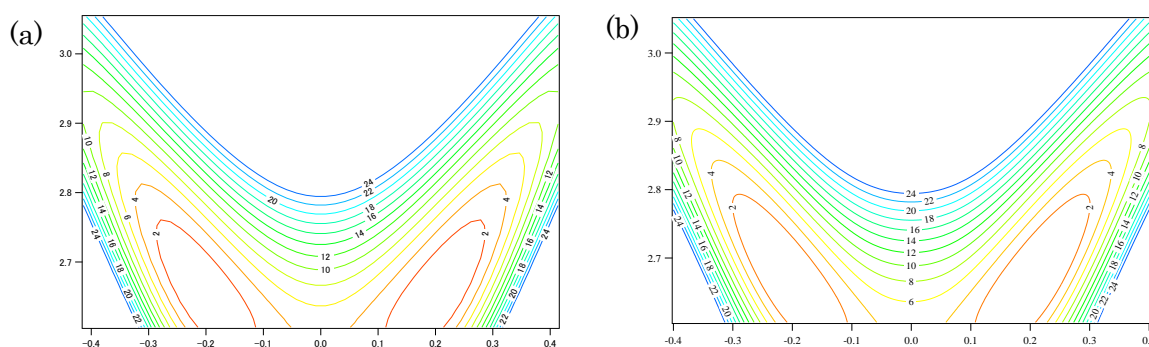


Fig.2 イミダゾール間のプロトン移動における(a)DFT 計算による断熱ポテンシャルおよび(b)透熱ポテンシャルから導出した断熱ポテンシャル

[参考文献]

- [1] V. Voorhis, et al, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **61**, 1, (2010). [2] J. Lobaugh, et al, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2056, (1996). [3] Y. T. Chang, et al, *J. Phys. Chem.* **94**, 5884, (1990). [4] Y. Kim, et al, *J. Chem. Phys.*, **112**, 6, (2000).