

1G01

プロトン移動反応における透熱ポテンシャルと量子論的反応速度定数

(金沢大院・自然) ○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

Diabatic potential and quantum mechanical reaction rate constant for proton transfer

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

○Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】 プロトン移動(PT)のような量子効果が現れる化学反応に対して量子論に基づいた反応解析を行うためには, 一般的にはポテンシャルエネルギー曲面(PES)上での量子波束計算などの量子ダイナミクス(QD)計算による解析を行う必要がある. 多くの場合は, Born-Oppenheimer 近似に基づき, 量子化学計算により得られた断熱 PES 上での QD シミュレーションが行われる. これらの計算から反応性散乱行列(S-matrix)が定まり, 化学反応に対する state-to-state の情報が得られる. S-matrix や反応確率は始原系と生成系に対応する波動関数を用いた時間相関関数を Fourier 変換(FT)することにより求めることができる^[1]. さらに, S-matrix から得られた反応確率から始原系の分配関数を用いることにより直接, 反応速度定数を算出することができ, 量子論に基づいた厳密な反応解析が可能となる. しかし, QD 計算は一般的に計算コストが大きく不安定であり, また計算には PES の情報が必ず必要となる. したがって, 実在分子系に対する反応解析への適用を目指す上では, 効率的な PES の作成および QD シミュレーションの確立が求められる.

そこで, 本研究では透熱ポテンシャルに注目した. 透熱ポテンシャルは始原系と生成系の 2 状態の VB 波動関数を仮定することによって作成することができ, それぞれの振動状態を考慮することによって容易にポテンシャル関数を設定することが可能である. また, QD 計算を行う上で必要となる始原系と生成系に相当する波動関数をそれぞれのポテンシャルの固有関数として分離することができ, 効率的に計算を行うことができる.

そこで本研究では, 水およびアンモニアを取り上げ, 分子間の PT 反応に対する透熱ポテンシャル作成および量子論に基づく反応速度定数の算出を行う. さらに, プロトン伝導物質であるコハク酸イミダゾリウム(Im-Suc)結晶(Fig.1)に注目し, Im-Suc 中で起こる PT の速度定数を求めることによりプロトン拡散に関する知見を得ることを目的とする.

【理論・計算】 始原系と生成系のそれぞれの全波動関数に対応する ψ_1 と ψ_2 を用いることによって, 時間相関関数は以下のように表すことができる.

$$C(t) = \begin{pmatrix} C_{11}(t) & C_{12}(t) \\ C_{21}(t) & C_{22}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_1^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_2^+ \rangle \\ \langle \psi_2^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_2^- | e^{-iHt/\hbar} | \psi_2^+ \rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで, $C_{11}(t)$ が反射, $C_{12}(t)$ が透過(遷移)振幅に対応している. 透熱系に対する(1)式の行列要素は以下のように表すことができる.

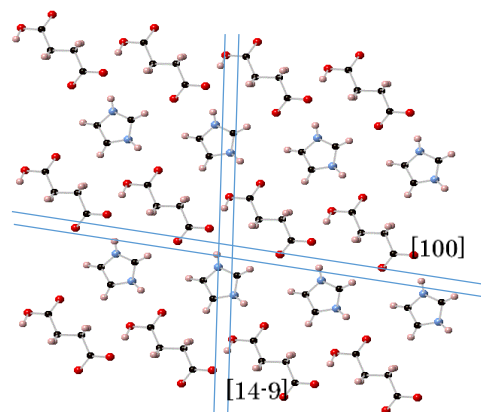


Fig.1: Projection of the single layer parallel to the (01-1) plane for Im-Suc, and illustration of the suggested proton paths in the layer.

$$C_{11}(t) = \int dR \chi_1^*(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}_N + V_{11}^{\text{di}}(R))t\right) \chi_1(R) \quad (2)$$

$$C_{12}(t) = \int dR \chi_1^*(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}V_{12}^{\text{di}}(R)t\right) \chi_2(R) \quad (3)$$

ここで、 \hat{T}_N は核の運動エネルギー、 V_{11}^{di} と V_{12}^{di} はそれぞれ透熱ポテンシャル行列の対角成分と非対角成分を表す。 $\{\chi_i\}$ は透熱ポテンシャルの固有状態を用いることができる。さらに、これら時間相関関数を FT することにより S-matrix が得られる。得られた S-matrix を用いることにより反応速度定数を以下の式により求めた。

$$k(T) = \sum_f \frac{h^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \frac{e^{-\varepsilon_0/k_B T}}{Q_{\text{int}}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) |S_{0f}(E)|^2 dE \quad (4)$$

今回プロトン移動を記述するための透熱系におけるポテンシャル行列関数として、対角要素は始原系と生成系の振動状態に対応する Morse ポテンシャルを用い^[2]、非対角要素は多項式を用いた。また、各透熱系での最適なパラメータは量子化学計算により得られた断熱 PES と比較することにより求めた。

【結果・考察】 Table 1 に水およびアンモニア分子間で起こる PT の速度定数の結果を示す。得られた速度定数は各 reference とほぼ一致する値となった。本手法では計算に要する FT の回数が 30 回程度であり、時間発展法の主流となっている Split-Operator 法に比べて大幅な計算コストの削減を行うことができる。また、QD 計算で用いた波動関数として Morse ポテンシャルの解析解を用いることで、時間相関関数を効率的に求めることができ、時間発展による波束の崩壊などの問題点に注意することなく計算を行うことができることが確かめられた。

次に、Table 2 に Im-Suc 中で起こる各分子間の PT の速度定数の結果を示す。

Table より、PT の相関時間はおよそ 10-15fs であり、Im-Suc 中ではプロトンは非常に速く移動していることがわかった。一方で、イミダゾリウムからコハク酸への PT(N→O)とコハク酸間の PT(O→O)を比較すると、その速度定数比は 1.5 であり、Im-Suc 中では 1.5 倍程度イミダゾリウムからコハク酸への PT が促進されていることが示唆される。これまでに、Im-Suc 中のプロトン拡散経路として Fig.1 の[100]と[14-9]の経路が提案されており、イミダゾリウムからコハク酸への PT を介する[100]の方が起こりやすいことが X 線構造解析^[4]および固体 NMR^[5]による解析により示されている。したがって、本研究で得られた結果は先行研究により得られた知見とも一致しており、特に局所的な PT に注目し各分子間の PT 反応の速度定数を見積もることにより、PT の観点からもプロトン拡散として[100]軸を介する経路がより起こりやすことが示された。

【参考文献】 [1] D. J. Tannor, et al, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3884, (1993). [2] Y. T. Chang, et al, *J. Phys. Chem.* **94**, 5884, (1990). [3] R. Vuilleumier et al, *J. Mol. Struct.*, **552**, 117-136, (2000). [4] K. P.-G., et al, *J. Power Sources* **173**, 800, (2007). [5] T. Umiyama, et al, *Chem. Lett.*, **42**, 1323, (2013).

Table 1: Rate constants k (/s) obtained from quantum dynamics at 298K.

	Ammonia	Water
This work	1.26×10^{14}	5.56×10^{13}
Reference	2.27×10^{14} ^[*]	$3.0 - 6.0 \times 10^{13}$ ^[**]

*遷移状態理論より導出. **文献値[3]より導出.

Table 2: Rate constants of proton transfer between nitrogen and oxygen (N...O), and oxygen and oxygen (O...O) using quantum dynamics at 298K for Im-Suc.

Direction of proton transfer	N→O	O→O
Rate constant (s ⁻¹)	9.88×10^{13}	6.60×10^{13}
Correlation time (fs)	10.13	15.14