

1P109 経路積分を用いた新しい量子遷移状態理論とその溶液中プロトン移動反応への応用

(京大院理) 山本 武志

【序】水素移動反応は様々な溶液内反応や生体反応で重要な役割を果たす。そのような反応では零点振動やトンネリングの効果が無視できない場合がある。たとえば methylamine の酵素酸化反応に含まれる水素移動では、古典的な活性化フリーエネルギーバリアが約 20 kcal/mol と高いため、反応は常温でも 99% 以上トンネリングで進行する[1]。実験では量子効果は速度論的同位体効果(KIE)から推測されるが、その結果をシミュレーションと照らし合わせる事でより具体的な知見を得ることが出来る。水素移動を扱うシミュレーション手法の代表的なものとして虚時間経路積分が挙げられる。この方法は一つの原子を複数のレプリカ原子からなるネックレスに置き換えるもので、その計算コストの低さから様々な凝縮相反応で幅広く利用されている。しかし虚時間経路積分はもともと系の熱平衡分布を計算するためのものなので、実時間ダイナミクスの情報(例えば実時間相関関数)を直接求めることは出来ない。例えば、水素移動の反応速度は反応性フラックスの実時間相関関数によって表わされるが、対応する実時間経路積分の計算はほとんど不可能なので、より安定な虚時間経路積分から実時間ダイナミクスの情報を近似的に引き出す方法が研究されている。このような方法の中でよく使われるものとして centroid-density quantum transition state theory (QTST)がある。この方法では、古典的な TST に含まれる活性化フリーエネルギーバリアを虚時間経路の重心(centroid)で定義されるフリーエネルギーバリアで置き換えることで、量子論的な反応速度を求める。しかし、その導出はかなり大胆な近似を含んでおり、非対称な反応系で致命的にブレイクダウンする事が知られている。

【方法と結果】centroid-density QTST とは異なり、量子論的に厳密な反応速度式から直接 QTST を構成しようとするアイデアがいくつか提案されている[1,5]。たとえば Hansen と Ansersen はフラックス相関関数に短時間近似を入れることで、虚時間経路積分で計算可能な反応速度の式を作っている。また最近 Miller らは停留位相近似を厳密な反応速度式に使うことで異なるタイプの QTST (quantum instanton method と呼ばれる)を提案している。この二つの方法は、近似の性質が centroid-density QTST より理解しやすい特徴を持つが、一方で、得られた近似的な反応速度式が後者より複雑になっているため、凝縮系に適用するには虚時間経路積分の新しい実装法の枠組みが必要になる[2]。本研究では最近提案されたそのような実装法を用いて、上の2つの QTST を溶液中プロトン移動反応に初めて適用した。対象とした系は methyl chloride 極性溶媒中 phenol-amine 水素結合錯体で起こるプロトン移動反応で(Fig.1)、A,B は phenol, trimethylamine を表し、H が A から B に移動する際に AHB 内の電荷分布が大きく変化する。この電荷分布はまわりの溶媒分布と静電的に強く相互作用し、気相中では不安定なイオンペアが溶液中では安定な化学種として現れる。また溶媒との静電相互作用以外にも、ドナーA、アクセプターBの運動によってHの感じるポテンシャルが大きく変化する。つまり、水素の量子論的な運動が環境の自由度と非常に強くカップルした系になっている。この系の反応速度はこれまで様々な手法で計算されてきたが[3]、その結果は2桁もばらついており、凝縮相反応を量子論的かつ定量的に調べる難しさを示唆していた。下表に本研究で

求めた反応速度を示す(単位は 10^{10} sec^{-1})。主要な結果は以下の通りである[4]：

(1) 3種類のQTST、すなわち quantum instanton / Hansen-Andersen / centroid-density QTST は30%程度の誤差範囲でほとんど同じ値を与えた。(2) 上のQTSTの値は従来のMDQT (molecular dynamics with quantum transitions)、VTST/MT (variational transition state theory with multidimensional tunneling corrections)とH(D) transferについて因子2(8)程度のずれで一致した。(3) QTSTとAzzouz & Borgis / MDQTの結果のずれにははっきりした理由があることが分かった。結果、この系の量子論的な反応速度の不定性を従来の2桁からかなり下げる事が出来た。さらに精度をあげて厳密な反応速度が得られればベンチマークとして有用だが、そのための補正計算は今後の課題である。

References

- [1] Kohen & Klinman, Chem.Biol.6,R191(1999); Gao & Truhlar, Annu.Rev.Phys.Chem. 53,467(2002)
 [1.5] Hansen & Andersen, JCP 101, 6032 (1994); Miller et al, JCP 119, 1329 (2003).
 [2] Yamamoto & Miller, JCP 120, 3086 (2004).
 [3] Azzouz & Borgis, JCP 98, 7361 (1993); Hammes-Schiffer & Tully, JCP 101, 4657 (1994); Antoniou & Schwartz, JCP.110, 465 (1999); McRae et al, JCP 115, 8460 (2001); Kim and Hammes-Schiffer, JCP119, 4389 (2003).
 [4] Yamamoto and Miller, JCP (submitted).

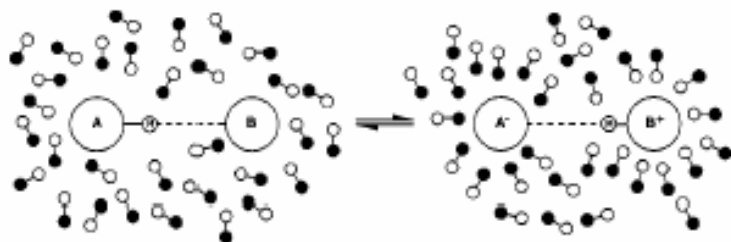


FIG. 1. Schematic picture of the intramolecular proton transfer reaction in liquid methyl chloride. The filled circles indicate the positive ends and the open circles indicate the negative ends of the solvent dipoles. The equilibrium solvent configurations are qualitatively different for the reactant and product solute complexes. The dipolar solvent is randomly oriented around the covalent reactant but is oriented in a manner to stabilize the ionic product via electrostatic interactions.

Method	k(T) / H transfer	k(T) / D transfer	H/D KIE
Classical TST	$7.5 \cdot 10^{10}$	$5.3 \cdot 10^{10}$	1.4
Azzouz & Borgis			
Curve-crossing TST	0.78	0.017	46
Centroid density QTST	1.1	0.026	40
MDQT			
Quantized DoF => proton	7.8	2.0	3.9
Quantized DoF => proton+AB	12.5	2.0	6.3
VTST/MT			
Equilibrium Solvation	16	1.0	16
Nonequilibrium Solvation	13	0.85	15
Present work (new QTST)			
Quantum Instanton	15	0.34	46
Hansen-Andersen	11	0.30	38
Centroid-density	12	0.28	41