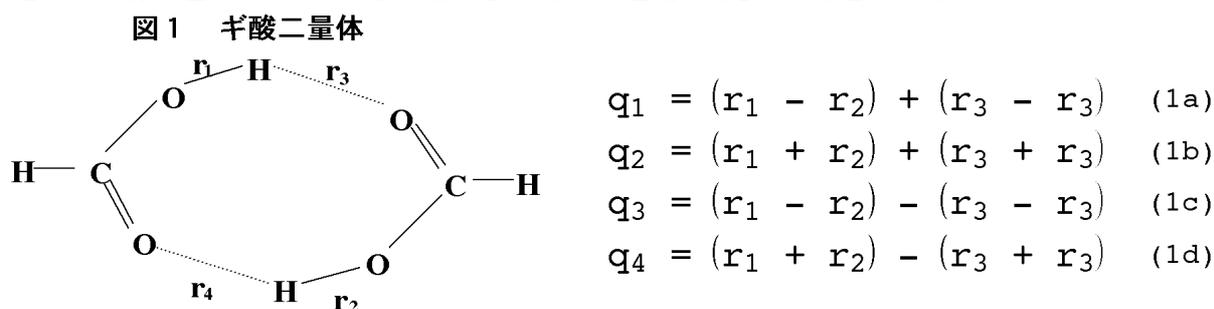


3C08 ギ酸二量体の二重水素移動反応に関する理論的研究

(名工大院工¹, 名工大工²) 志田 典弘¹, 北島 阿沙美²

【序】ギ酸二量体は、最も小さなカルボン酸二量体であり、これまで多重水素移動反応のモデル系として、理論・実験の両面から広く研究されて来た。理論研究については、その初期の段階では安定構造や電子状態に関するものが主だったが、その後1次元モデル化で単純化された水素移動反応の研究、更には多次元の中でかなり厳密に水素移動反応を記述した研究、電子状態の変化を指標として水素移動反応を理解しようとする試み等が行われるようになり、多様な広がりを見せている。このような中、牛山等は昨年の本討論会で第一原理 MD 法に基づく計算を行い二重水素移動反応の動的過程を示した。しかしながら彼等の結論の一つである2つの水素移動反応が非同期で起こると言う結果は、これまでの反応が同期して起こると言う理解とは全く異なるため議論を呼んだ。多重水素移動反応のメカニズム、特にその同期性は、生体関連分子の役割の理解も含め重要な課題の一つだが、その詳細は幾つかの系を除きあまり良く解っていない。一般的に言って、複数の水素移動反応が同期して起こるためには、某かの相関がなければならない。この場合、その直接的な相関はポテンシャルエネルギーに表れる。つまり水素移動反応が同期する事により非同期の場合よりポテンシャルエネルギーが低くなる事が、同期の直接的な要因となる。しかしながら実際の動的過程は、ポテンシャルエネルギーだけではなく運動量空間との兼ね合いで決まるためポテンシャルエネルギーの大小だけで同期性・非同期性を議論する訳には行かない。また水素移動反応は、トンネリングに代表される微妙な量子効果が重要な役割を果たすため、上述の問題を量子論的な枠組みの中で取り扱う事が不可欠である。発表者の一人は、以前ギ酸二量体の二重水素移動反応を3次元の量子力学的計算で記述した。しかしながらその計算においては、水素移動反応の同期性を暗黙に仮定していたため、非同期的な運動を公平に取り扱った計算にはなっていなかった。そこで本研究では、二重水素移動反応の同期性・非同期性を公平に取り扱う事ができる4次元の量子力学的計算を行い、ギ酸二量体の二重水素移動反応の同期性・非同期性についての検討を行った。

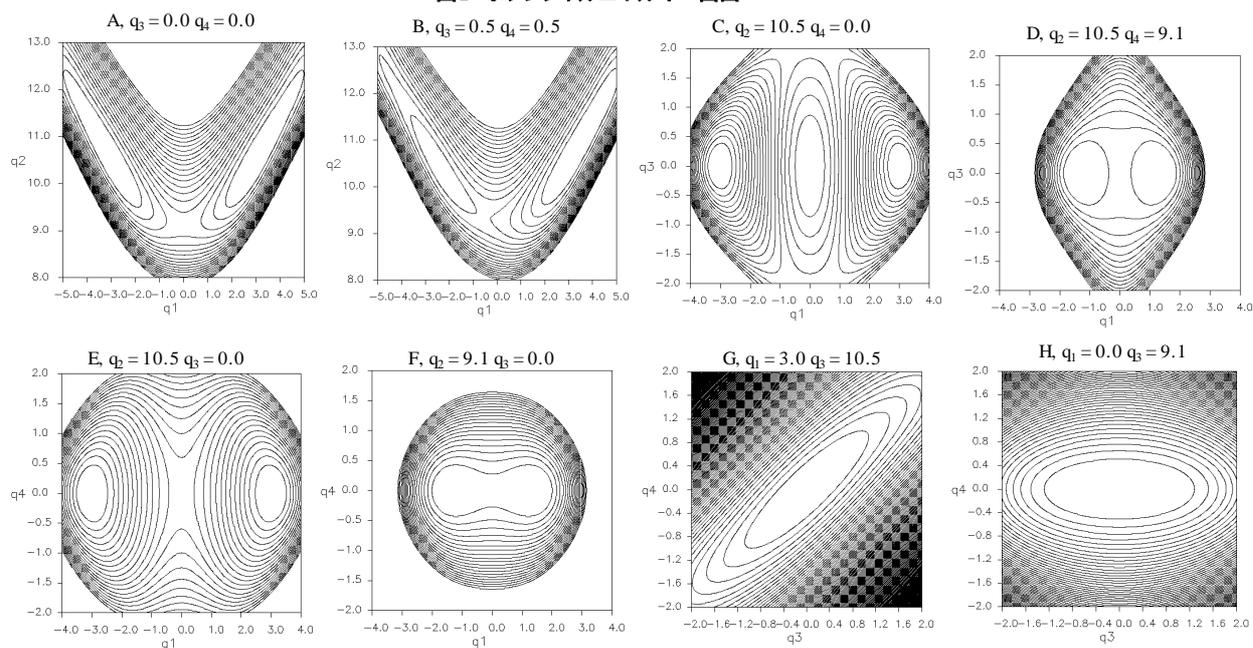
【計算法】計算の枠組みには、反応曲面法を用いた。反応座標には、(1a)~ (1d)の4個の対称座標を用い、他の自由度は逐次エネルギーが最低になるように最適化し反応曲面を定義した。



電子状態の計算には HF 法と CCSD 法を用い、まず HF 法で上述の制限付き最適化を行い反応曲面を求め、その反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を CCSD 法で求めた。反応曲面 Hamiltonian の量子力学的固有解は、MCSCF 法的な基底関数展開法で求めた。以上の計算法は、これまでの我々が行って来た計算法に準じたものだが、4次元の完全な量子力学的計算のため計算機リソースを含め相当量の計算を必要とした。

【結果と考察】図2に得られた PES の座標依存性を示す。

図2 ポテンシャルエネルギー曲面



座標 q_1, q_2, q_3, q_4 は、おおまかにはそれぞれ“対称な水素の運動”“対称な分子フレームの運動”“反対称な水素の運動”“反対称な分子フレームの運動”を表す。図2中、AとBは q_1, q_2 についてPESを描いたもの、同様にCとDは q_1, q_3 について、EとFは q_1, q_4 について、GとHは q_3, q_4 についてPESを描いたものである。それぞれの座標間に非常につよいポテンシャルカップリングが存在する事が見てとれる。またもし二重水素移動反応が完全に同期して起こるならば、すべての反対称運動が全て0となる $q_3=q_4=0$ 、つまりAで表されているPES上でその反応がもっぱら起こるはずである。

図3 基底状態の波動関数

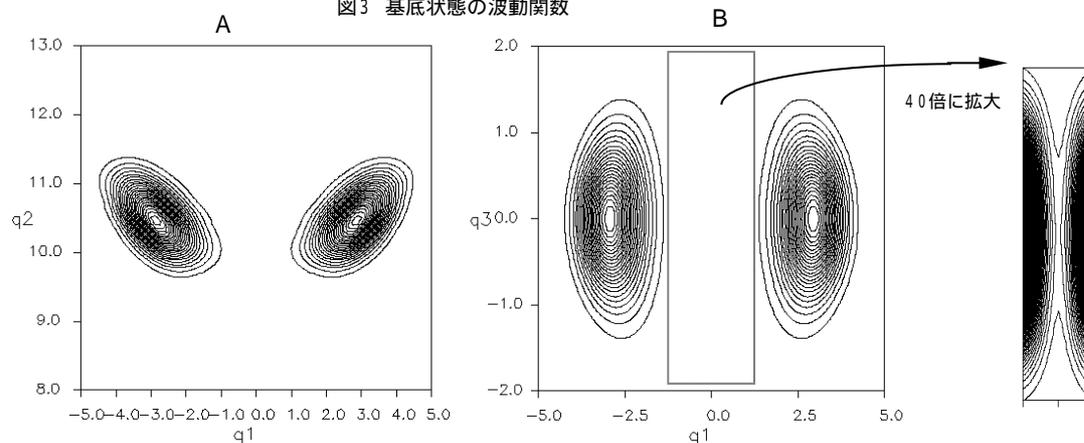


図3は、基底状態の波動関数を、Aは q_1, q_2 について、Bは q_1, q_3 についてそれぞれ描いたものである。Aは、対称運動のみを含む座標を使って表されているため、極小ポテンシャルのそれぞれの側に疑似調和振動子型の波動関数が同位相で存在する典型的な水素移動反応を表す波動関数となっている。Bは、二つの水素の対称な運動と反対称な運動を同時に表した波動関数である。つまり、 $q_3=0$ で q_1 が変化する場合のみが同期運動、それ以外が非同期の運動を表す。Bの図は、中央付近で縦に大きく扁平した形にひしゃげており、特に $q_1=0$ 付近では、つぶれた団子が二つついているかのように見える。つまりこれは、必ずしも q_3 が0ではなくとも波動関数がある程度の振幅を持つ事、つまり二重水素移動反応における非同期運動の寄与を示唆していると思われる。