

電子移動が関与したプロトン移動における

電子 - 核の同時ダイナミクス

(東大院総合) 牛山 浩, 高塚 和夫

電子の運動とカップルしたプロトン移動反応は, 最も基本的かつ重要な反応のひとつであり, 様々な分野で研究されている[1]. 我々も, 5-メチルトロポロンやギ酸二量体といった比較的小さな分子における分子内・分子間のプロトン移動反応のメカニズムを, *ab initio* 分子動力学法を使って詳細に調べてきている[2]. そして, こうした研究から, プロトンの運動は, ゆっくりとした骨格分子の運動ばかりでなく, 早い電子の運動とも強くカップルしており, 反応の詳細を理解するためには, 核の運動ばかりでなく電子の運動も同等に扱わなくてはならないことを明らかにしてきた.

こうした電子と核がカップルした問題を扱うためには, 大自由度の量子計算を実行せざるを得ない. しかしながら, 比較的大きな自由度の化学反応系では, 電子・核ともに量子力学で扱うことは, 現時点では技術的に不可能である. そこで, 研究の第一歩として, 電子の運動を量子力学で, また, 核の運動を古典力学で扱う「量子古典混合法」を採用する. 近年, 天野と高塚は, こうした量子古典混合法の一つとして, 電子波動関数を Slater 行列式や配置関数(CSF)で展開し, 電子波束の運動を記述する方程式を核の古典運動方程式とカップルさせて解く方法を提案した[3]. この方法では, 大域的なポテンシャル面を構築し, それぞれの点で非断熱カップリング項をあらかじめ計算しておく必要がない. そのため, 比較的大きな分子系にも適用できると期待できる. 本発表では, この方法を水分子とオキシニウムイオンの衝突反応に適用し, 電子の運動とプロトンの運動との相互作用のメカニズムを詳細に調べた結果について報告する.

はじめに, 電子の初期状態として電子基底状態を選んだ場合について調べた. プロトン移動に沿って Mulliken 電荷の変化を調べると, 移動するプロトンは常に 0.6 個の電子を引き連れていることが分かった. また, プロトンの移動と同時に, プロトンの移動とは逆向きに, 0.6 個の電子が水分子からオキシニウムイオンへとゆっくりと移動することも分かった. そして, この

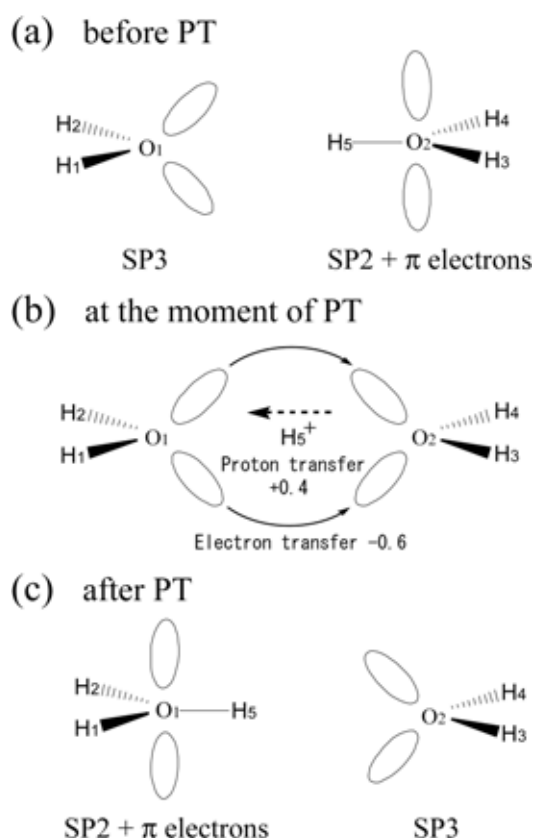


図 1 基底状態の電子・核の同時移動機構の概念図

プロトンと電子の同時移動によって、電荷 0.0 であった水分子は、+1.0 のオキソニウムイオンになることが明らかになった。さらに、CSF のウェイトの時間変化や電子密度行列の成分解析から、上記の基底状態のプロトン移動に伴う電子の移動は、水分子の持つ sp^3 混成軌道とオキソニウムイオンの sp^2 混成軌道間で、 $-$ 相互作用を通して断熱的に起こることを明らかにした(図 1 の基底状態での電子移動がカップルしたプロトン移動の概念図を参照)。

次に、電子状態の初期値として第一電子励起状態を選んだ場合を調べた。第一電子励起状態は、水の HOMO の電子がオキソニウムイオンの LUMO に移動した配置が主配置となるので、正確には、 H_2O^+ と H_3O の衝突反応を扱っていることになる。この場合、基底状態のダイナミクスとは異なり、プロトンは常に約 1.0 個の電子を伴って、水素原子として移動する。また、こうした励起状態の水素原子移動に伴う電子の移動は、基底状態の場合とは逆に水素原子移動と同じ向きに起こっていることが分かった。

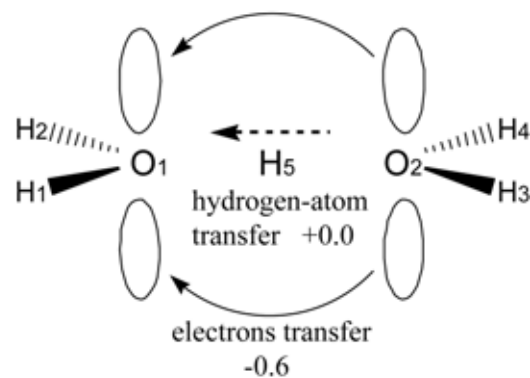


図 2 第一電子励起状態における電子・核同時移動機構の概念図

CSF のウェイトや電子密度行列の成分解析などから、この電子移動は、水分子とオキソニウムイオンの酸素の軌道間でのトンネル現象を利用して、水素原子移動に伴い瞬時的かつ非断熱的に起こることを明らかにした(図 2 に第一電子励起状態における反応の概念図を示してあるので、参照のこと)。

また、より高い電子励起状態からスタートした場合、電子波束の分子内・分子間の緩和などが観測された。そして、こうした現象も CSF のウェイトの変化として理解出来ることも示した。当日は、水分子とオキソニウムイオンの系だけでなく、ジボランの励起状態ダイナミクスに適應した場合についても断熱近似のレベルでは記述できない現象をいくつか紹介し、電子の運動とカップルしたプロトン移動反応の一般的なメカニズムについても議論する予定である。

参考文献

- [1] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, (WILEY-VCH, Berlin 2000); C. Tommos and G. T. Babcock, *Biochim. Biophys. Acta*, **199**, 1458 (2000).
- [2] H. Ushiyama and K. Takatsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1237 (2005); H. Ushiyama and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **115**, 5903 (2001).
- [3] M. Amano and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **122**, 084113 (2005); K. Yagi and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **123**, 224103 (2005); K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **124**, 064111 (2006).