

論文の内容の要旨

論文題目 : Study on the mechanism of double proton transfer in terms of dynamical electron theory

(動的電子論による二重プロトン移動の反応機構に関する研究)

氏名 : 奥山 倫弘

1. 序論

分子の化学反応過程を解析するためには、分子を構成している原子核の幾何構造の変化だけではなく、核間における電子の結合状態の変化も解析することが重要である。このような電子の結合状態を解析するために、分子内部の電子密度が原子核の幾何構造の変形とともにどのように変形していくのかを調べることが有効であると考えられる。よって、先に述べた原子核の幾何構造、及び、電子密度の変形過程を決定するためには、複数の電子と原子核から構成されるハミルトニアンからなる時間依存 Schrödinger 方程式を解くことが要求される。しかしながら、この方程式から分子の量子状態を決定できるのは自由度の少ないごく少数の分子に限られる。そこで、電子と原子核の動力学をそれぞれ、量子力学と古典力学により取り扱うと仮定する量子古典混合表現を近似として導入する。この表現に基づいた動力学を計算するための方法は、これまでにいくつか提案されている。その中でも、半古典 Ehrenfest 理論は、分子内の電子動力学を調べるための有効な理論の1つになっている。この理論では、電子、及び、原子核をそれぞれ、時間に依存する Schrödinger 方程式、及び、この方程式により決定された電子状態の平均場により生成される力を受けて運動する Newton 方程式に従うものとみなす。以上より、これまでの分子の化学反応過程の解析では観測不可能であった分子内部の新しい電子状態の動力学が見えるようになると期待される。これは化学反応過程の解析において、これまであまり研究されることのなかった新しい分野の一つである。

2. 分子内電子流の定量化の方法

以上のことを踏まえ、本論文では、半古典 Ehrenfest 理論の枠内で、化学反応過程において分子内部の電子密度の変形過程を詳細に調べるための方法を提案し、その方法を蟻酸 2 量体の 2 重プロトン移動の反応機構の解析に適用する。そのために第 1 章に続き、第 2 章では、分子内部の電子状態がどのように変形していくかを調べるための処方として Schiff's flux(確率密度の流れ) について述べる。そして、外場のない分子系の電子波束が単一断熱状態から出発する場合、Schiff's flux は、非断熱遷移に基づく電子状態間の干渉によって生じるものとなる。したがって *ab initio* 分子動力学法では Schiff's flux を実質的に計算できない困難があることを述べる。

次に、この困難を回避するための方法として、adiabatic flux を提案する。これは異なる時刻における電子波束の重なりの変形方向を記述する。よって、この量は半古典 Ehrenfest 理論、及び、*ab initio* 分子動力学法によらず電子密度の移動方向を間接的に追跡することのできる量であり、*ab initio* 分子動力学法でも電子密度を間接的に追跡することができることを述べる。次に、Schiff's flux、及び、Adiabatic flux を H_2 、及び、 $NaCl$ の衝突反応へ適用し、それらの結合形成過程を計算した。以下にその結果をまとめる。 H_2 では、水素原子の接近時において共有結合の形成過程を Schiff's flux、adiabatic flux とも再現できることを示した(図 1(左))。また、解離時においても、共有結合から水素原子への電子密度の変形過程を再現できることを示した。以上より、断熱的振る舞う水素分子の衝突反応による共有結合形成過程を adiabatic flux により示すことが可能であり、この分子の衝突反応では Schiff's flux も同じ振舞いを起こすことを示した。

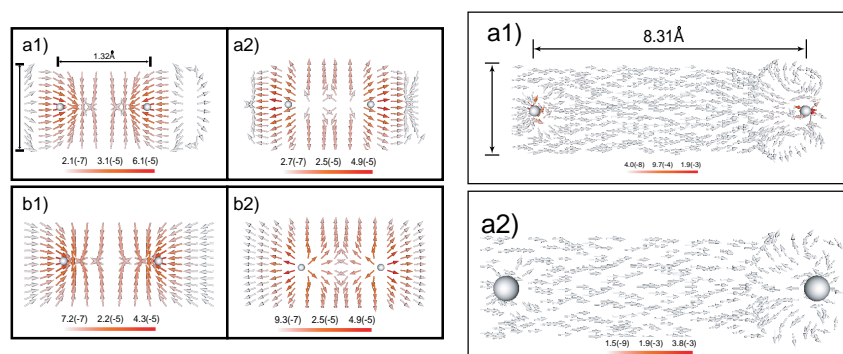


図 1: 図 1(左) : H_2 における Schiff's flux(a1-a2) と adiabatic flux(b1-b2). パネル (a1)、及び、(a2) は、2 つの H 原子が接近しているスナップショットであり、(a2)、及び、(b2) は 2 つの原子が衝突した後、解離しているスナップショットである。図 2(右) : $NaCl$ における Schiff's flux(上) と adiabatic flux(下)。

$NaCl$ の計算に対する結果を示す(図 1(右))。この結果において、adiabatic flux は $Na \rightarrow Cl$ へのイオン結合形成過程を再現し、Schiff's flux もこれと同様の振舞いを示した。

3. 蟻酸 2 量体の 2 重プロトン移動の解析

第 3 章では、Schiff's flux、及び、第 2 章で提案した adiabatic flux、及び、その他のいくつかの有用な物理量を用いることによって、蟻酸 2 量体の 2 重プロトン移動反応の解析を 2 つの過程に分けて行った。第 1 の過程は、2 つの蟻酸単量体が蟻酸 2 量体(安定構造)になる過程である。我々は配置間相互作用法(STO-6G)を用いて蟻酸 2 量体と蟻酸単量体を計算し、その計算結果を比較することにより、蟻酸 2 量体の電子状態を調べた。以下、この結果に対する結果の概略を述べる。

安定構造における蟻酸 2 量体のもつ電子状態の特性を調べるために、蟻酸 2 量体と 2 個の蟻酸単量体から差密度を計算した (図 2)。その計算から、2 つの蟻酸単量体が蟻酸 2 量体を形成することによって、単量体の 2 重結合に寄与している π 電子が、骨格 O-C-O 全体に広く非局在化ようになった結果、安定な蟻酸 2 量体では、2 重結合と 1 重結合の区別が小さくなることを示した。また、我々は、同様の計算から蟻酸 2 量体における 4 個の酸素原子の周囲の差密度分布に着目し、蟻酸単量体において水素原子と結合している酸素原子は、蟻酸 2 量体を形成するとともに、酸素原子の結合状態が sp^2 混成から sp^3 混成へ電子状態の変化を起こし、また、水素原子と結合していないそれは、先に述べたのとは逆の電子状態変化を起こしていることを示した。以上より、この変化により、蟻酸 2 量体内部の 2 つの O-H-O 間における電子密度の流れの方向は、時計周りに流れると考えられる。

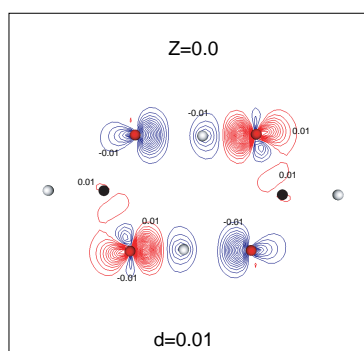


図 2: 蟻酸 2 量体と蟻酸単量体の差密度 (分子面): 青線は負、赤線は正の等高線を表す。白、黒、赤の球はそれぞれ、水素、炭素、酸素原子を意味する。また、図にかかわれている数値は、その数値に接している等高線の値である。

次に、半古典 Ehrenfest 法を用いることにより、蟻酸 2 量体の安定構造を初期構造とする動力学計算を行った。この計算から得られた結果の概略を述べる。

プロトンが移動しているとき、水素原子移動性を調べるために、不對電子密度の計算を行った (図 3)。その結果、蟻酸 2 量体の安定構造からの 2 重プロトン移動に対し、不對電子が発生している可能性は極めて低い、すなわち、水素原子移動を行っている可能性は極めて低いことを明らかにした。

次に、蟻酸 2 量体の安定構造からの 2 重プロトン移動に際し、adiabatic flux による解析から確率密度の流れは、反時計周りであることを明らかにした (図 4)。

4. 結論

分子内部の断熱的な電子密度の振舞いを解析するための方法の 1 つとして、adiabatic flux という量を定義し、第 1 に、この量を H_2 、及び、NaCl の衝突反応に適用した。その結果、この量は H_2 が衝突する際の断熱的な共有結合形成過程、及び、NaCl におけるイオン結合形成過程で生じる確率密度の振舞いを再現できることを示した。第 2 に adiabatic flux、差密度、及び、不對電子密度を蟻酸 2 量体の 2 重プロトン移動に適用し、この系の反応機構の解析を行った。蟻酸 2 量体は安定構造では、 π 電子が O-C-O 全体に広く広がっていること差密度の解析により示した。また同様の解析から、2 個の孤立蟻酸単量体から蟻酸 2 量体への形成過程で、蟻酸内部の酸素原子の混成軌道が組換わることにより、O-H-O 間に時計周りの電子流が流れることを示した。半古典 Ehrenfest 理論から得られた蟻酸 2 量体の結果から adiabatic flux は、2 重プロトン移動に際し、電子密度は反時計周りに流れる環状電流が発生していることを示した。以上より、断熱的な電子密度を追跡するための方法は、化学反応過程における電子密度の変化を解析するのに有効な方法である。

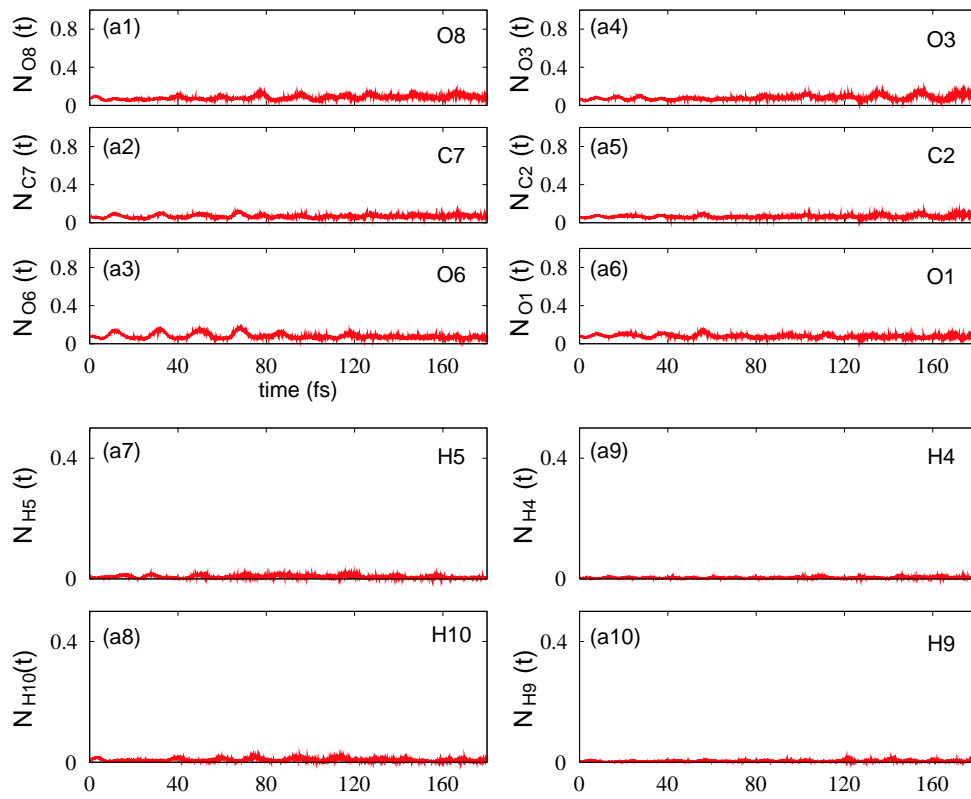


図 3: 蟻酸 2 量体を構成する原子の不對電子密度: 各パネルの右上に書かれている文字は, 図に示されている原子に対応する. 縦軸は不對電子密度, 横軸は時間 (フェムト秒)

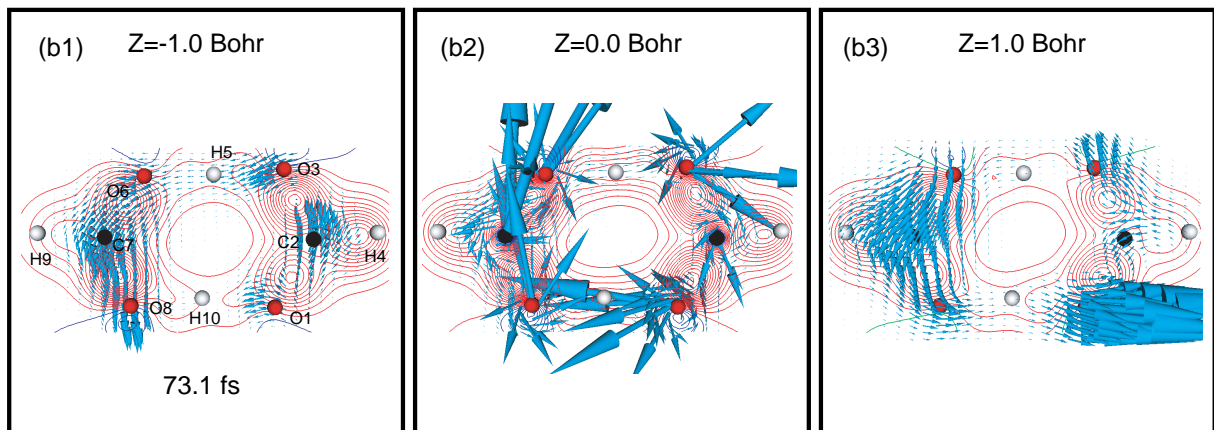


図 4: 2 個のプロトンが移動しているときの Adiabatic flux のスナップショット. 青矢印は adiabatic flux, 等高線は結合次数密度 (本論文参照). (b1), 及び, (b3) は分子に面垂直な方向に 1.0(Bohr) ずらした面におけるスナップショット, (b2) は分子面上のスナップショット. (b1) に描かれている文字は原子の指標である.