

2. プロトン移動反応の量子論的考察

早大理工 長谷川 建治

水溶液内での酸塩基反応や、親プロトン有機分子と水素化合物との化学反応では、プロトン移動が初期段階で重要な働きをする^{1) 2)}。一般的には、プロトンの移動は一次元の断熱ポテンシャルに沿って行なわれると考えられ、かなり自由度が制限された化学反応とみなすことが出来る。量子論的に見た場合の問題の一つは、トンネル効果であり、その機構について注目することは反応のトラジェクトリーを調べる上で重要である。

酸塩基反応でのトンネル効果は、始め Bell³⁾によって考えられ、更に Weiss¹⁾ が Eckart ポテンシャルをモデルにして取扱っている。しかしこの問題はポテンシャルの形に依存し、そのため断熱ポテンシャルを正しく求めることが必要であり、水素結合の問題での二極小ポテンシャルの有無については多くの人達によって取扱われている。プロトン供与体と受容体の電子状態を基にしたプロトン移動の断熱ポテンシャルについては、ギ酸二量体の single bridge で考察した Clementi⁴⁾ の精度の高い計算があるが、彼は二極小ポテンシャルは考えにくいと結論している。

我々はまず Lippincott-Schröder⁵⁾ のポテンシャルを使ってプロトン移動の様子を調べ、次に核間反撥を改良した分子軌道法で断熱ポテンシャルについて考察する。

Lippincott-Schröder のポテンシャルは、水素結合が次の条件を満足すべきものとして決められたものである：

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial R)_{eq} &= 0, & (\partial^2 U / \partial R^2)_{eq} &= k_{AH-B} \\ (\partial U / \partial r)_{eq} &= 0, & (\partial^2 U / \partial r^2)_{eq} &= k_{AH} \end{aligned}$$

但し $AH-B$ は水素結合、 r 及び R は $A-H$ 及び $AH-B$ の距離、 k_{AH} 、 k_{AH-B} はそれぞれの力の定数をそれぞれ表わす。

そのようにして決められた Lippincott-Schröder のポテンシャルは次の形をしている：

$$U(R, r) = U_1 + U_2 + U_3 + U_4$$

$$U_1 = D \{ 1 - \exp [-n(r-r_0)^2 / 2r] \}$$

$$U_2 = D^* \{ 1 - \exp [-n^*(R-r-r_0^*)^2 / 2(R-r)] \} - D^*$$

$$U_3 + U_4 = A \{ \exp [-bR] - (1/2)^m (R_0/R)^m \exp [-bR_0] \}$$

但し $n = kr_0/D$, D は A-H 結合の解離エネルギー, b は定数, $*$ 印は H-B の結合を示す。又 A は $(\partial U / \partial R)_{eq} = 0$ の条件より $m=1$ と置いて

$$A = (n^* D^* / 2) \{ 1 - (r_0^* / R_0 - r)^2 \} \exp [-n^* (R - r - r_0^*) / 2 (R - r)] / \{ \exp [-bR_0] (b - 1/2 R_0) \}$$

と定められる。

このポテンシャルを基にして Schrödinger 方程式を Stoermer-Lave^{2,6)} の数値解析法を使って、波動関数を求めた。図 1 に O_1H-O_2 の系について O_1 と O_2 の色々な距離についてのプロトンの振動の波動関数とそのエネルギー及びポテンシャルを示す。又表 1 に次式を使って、各 O-O 距離について求めた透過係数及び⁷⁾ 反応定数を示す⁴⁾：

$$W(E_v) = (E_v / \hbar) \exp [- (4\pi / \hbar) \int_a^b \sqrt{2\mu (U(r) - E_v)} dr]$$

$$K = N_0 \int_0^{U_0} \exp [-E_v / kT] W(E_v) d(E_v / kT)$$

但し a, b は障壁を横切る点の座標, N_0 はギ酸の単位濃度当りの水素結合を作っている割合を表わし, U_0 はポテンシャルの障壁の高さ, E_v は振動エネルギー, μ は換算質量を表わす。

図 1 及び表 1 から平衡点 ($2.7 \text{ \AA}$) 以上では、トンネル効果で障壁よりもかなり低いエネルギーでプロトンが移動し、平衡点以下では障壁を乗り越えることを示している。又平衡点以上では必ず第 2 極小点附近に大きな振巾を持ったほんの僅かのエネルギー差の励起状態が存在し、励起によってプロトンの移動が更に起き易くなることが解る。

次に VE-SCF-CNDO⁸⁾ 法によってギ酸二量体の水素結合の場合についての断熱ポテンシャルを調べる。VE-CNDO 法は CNDO 法で用いるパラメータを全て Slater の規則を基にして求めた有効電荷の関数として表わす方法で、使用した関数を表 2 に示

プロトン移動反応の量子論的考察

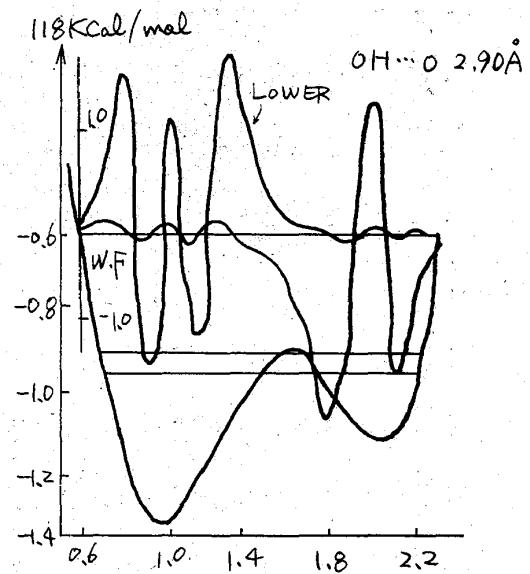
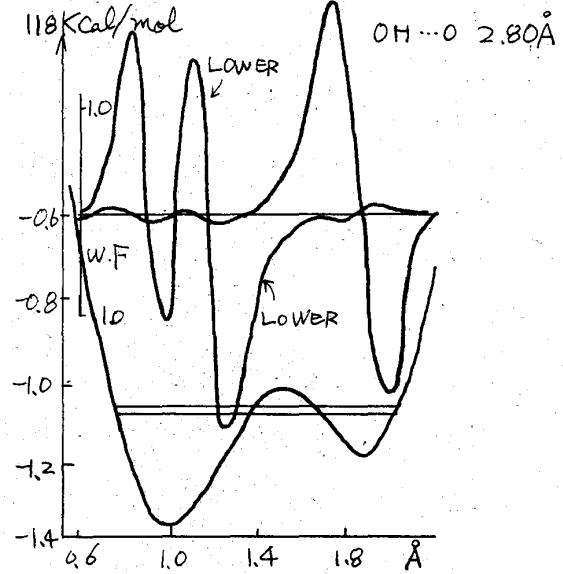
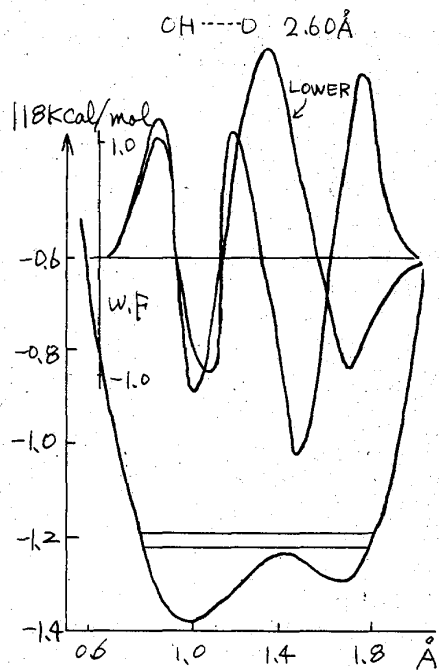
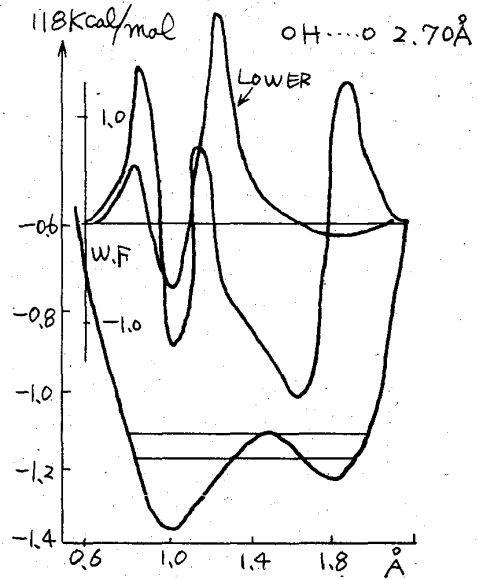
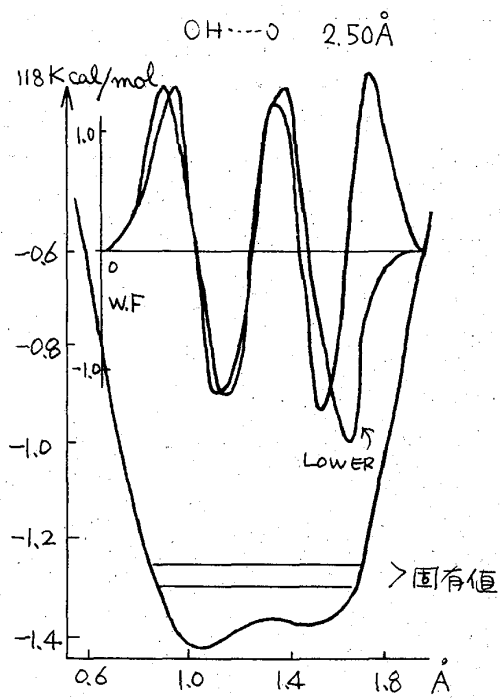


図 1

表 1 透過係数及び反応定数

O ... O の距離 Å	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0
W sec ⁻¹	10 ¹⁴	10 ¹⁴	2.0 · 10 ¹¹	7.9 · 10 ¹⁰	8.6 · 10 ¹⁰	7.8 · 10 ¹²
K lit · mol ⁻¹ · sec ⁻¹	1.9 · 10 ⁶	2.9 · 10 ⁶	1.9 · 10 ³	1.4 · 10 ²	5.2 · 10	5.0 · 10 ⁻²

$$T = 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

表 2 VE-SCF-CNDO法でのパラメーター

○ Fock-Factor	
$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (p_{\mu} - 1)] r_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{AB} - Z_B) r_{AB}$	
$F_{\mu\nu} = \frac{K}{2} (I_{\mu} + I_{\nu}) S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} p_{\mu\nu} r_{AB}$	
$r_{AA} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad \mu \text{ は原子A の原子軌道}$	
○ パラメーター	
H原子	
$I_{\mu} = 13.6114 Z^2 - 0.0370 Z + 0.0268$	
$A_{\mu} = 2.855 Z^2 - 8.3070 Z + 2.8581$	
C原子	
$I_{\mu}^{2s} = 3.5563 Z^2 - 5.8864 Z + 2.6670$	
$A_{\mu}^{2s} = 3.4969 Z^2 - 9.6988 Z + 3.5469$	
$I_{\mu}^{2p} = 3.3668 Z^2 - 7.6472 Z + 0.5758$	
$A_{\mu}^{2p} = 2.855 Z^2 - 8.3670 Z - 2.8581$	
O原子	
$I_{\mu}^{2s} = 3.466 Z^2 - 6.9846 Z - 4.2390$	
$A_{\mu}^{2s} = 3.8958 Z^2 - 18.7925 Z + 23.8233$	
$I_{\mu}^{2p} = 0.1055 Z^2 + 15.2424 Z - 53.8253$	
$A_{\mu}^{2p} = 3.6954 Z^2 - 22.2270 Z + 20.5189$	

す。

核間反撥については、電子が核の陽電荷を感じる時、他の内側電子による遮蔽を考慮したSlater 流に考え、核同志も互いの核間に存在する電子によって遮蔽されて作用し合っているとみなして、混成軌道の結合軸方向にある σ 電子のうち核間に存在する電子が遮蔽に寄与するとして次式より遮蔽電荷密度を求めた：

$$\rho_A = P_A \int_0^{R_{AB}} \phi_\sigma^2(r) dr$$

但し $\phi_\sigma(r)$ は SP^2 混成軌道の結合軸方向の成分、 P_A は ϕ_σ の電荷密度、 R_{AB} は核間距離。これより核間反撥は

$$\sum_{A>B} (Z_A - \rho_A)(Z_B - \rho_B) e^2 / R_{AB}$$

から求められる。

その結果を図2に示す。図2にはトンネル効果が見られる際のプロトンの振動の波動関

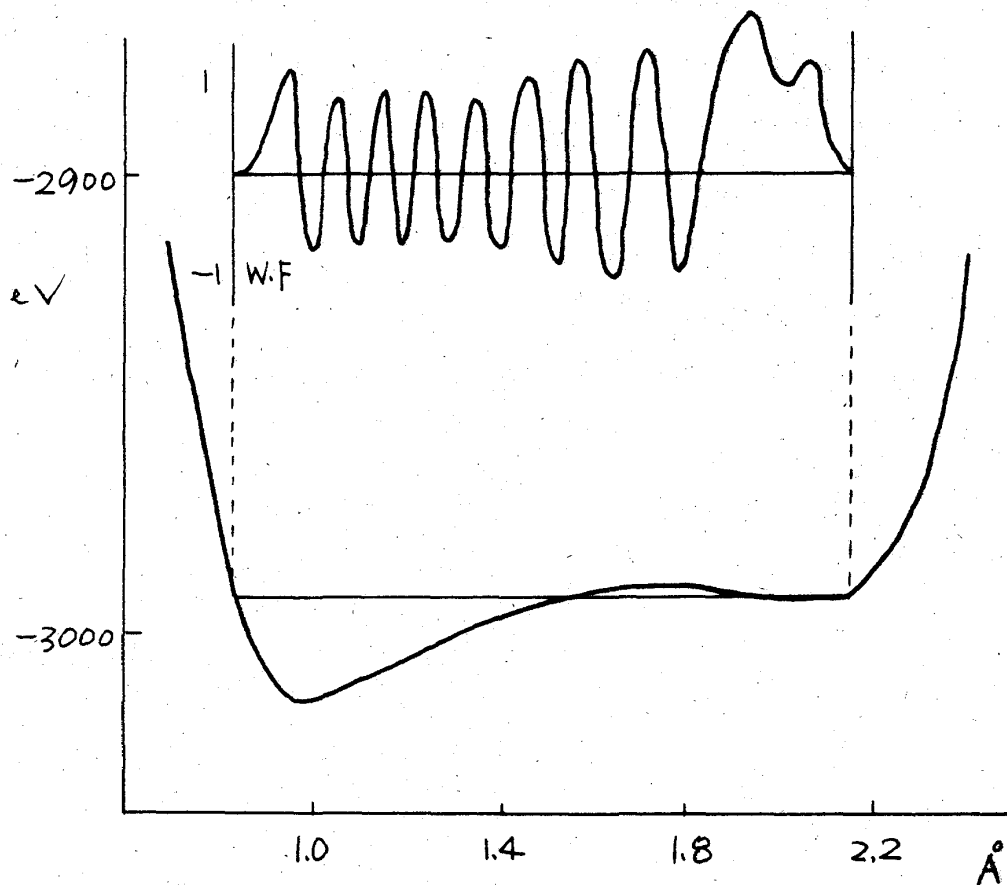


図 2

長谷川建治

数も合せて示す。この図からはギ酸二量体の二つの水素結合のうち一方を完全に固定した場合の断熱ポテンシャルは、僅かながら第二の極小点が見られるが、第一極小点と障壁とのエネルギー差が大き過ぎ、もう一方の水素結合との Coupling を考慮しなければならないことが示される。

以上プロトン移動の機構を化学反応の簡単なモデルとみなして取扱って見た。今後断熱ポテンシャルを改良し、もっと反応論的に取扱ってみたいと思う。

参 考 文 献

- 1) J. J. Weiss, J. Chem. Phys, 41, 1120 (1964)
- 2) R. Itoh, J. Phys. Soc. Japan, 22, 698 (1967)
- 3) R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. (London) A148, 241 (1935)
- 4) E. Clementi, J. Mehl, and W. von-Niessen, J. Chem. Phys, 54, 508 (1971)
- 5) E. R. Lippincott and R. Schroeder, J. Chem. Phys. 23, 1099 (1955), and J. Phys. Chem, 61, 921 (1957)
- 6) I. Oshida, Bull. of the Kobayasi Inst. of Phys. Res. 6, 157 (1957)
- 7) E. Fermi, Nuclear Physics, a Course given by E. Fermi at the Univ. of Chicago, p.57
- 8) J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, J. Chem. Phys, 43, 129 (1965)