

氏名 小松崎 民 樹

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第76号

学位授与の日付 平成6年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 A Theoretical Study of Proton Transport in
Liquid Water

論文審査委員 主 査 教 授 中 村 宏 樹

教 授 吉 原 經 太 郎

助教授 大 峯 巖

助教授 宮 島 清 一

教 授 加 藤 重 樹（京都大学）

論文内容の要旨

水中で生じるプロトン移動反応は化学および生化学においてもっとも重要な反応の一つである。水中で生じるプロトン輸送では、溶媒である水が反応に直接参与し、反応系と溶媒系が渾然一体となって反応が進行する。そこでは、イオン拡散移動、個別的な単数移動反応、そしてプロトンの水素結合ネットワークに沿った多体的な複数移動反応が互いに複雑に絡み合っていると考えられている。プロトン移動が水分子の間を水素結合を介して起こるためには、プロトン移動に適した水の秩序構造が定常的に供給されなくてはならない。このためその供給に要する水分子の回転緩和が律速過程であると長い間考えられてきた。しかし、単一の水分子の回転運動は隣接している水分子との水素結合の切断を伴い大きいエネルギーを要し、核磁気共鳴スペクトルにより測定されているプロトン移動反応の反応速度定数を単純に説明することができない。また、プロトンの移動度は同価のイオン種のそれに比べ常温で約7倍大きく、その比率は低温になるほど増大し逆に高温になると減少する。更に、水中に於けるプロトン移動度は水中に於けるそれに比べ数倍大きいと考えられていたが、Onsagerの指摘によると、小さい可能性もあると報告されている。このように、プロトン移動の機構には未解決の部分が多い。現在、多次元のポテンシャル超曲面を反応に重要な小数自由度に投影し、線形応答近似の枠内で粘性の周波数依存性を取り込んだ溶液内化学反応の理論が定式化されているが、水中で生じるプロトン輸送では空間的および時間的に複雑に絡んだ多重な反応経路が想定されるため、単純に小数自由度に投影することができないと予想される。このため、水中で生じるプロトン輸送に対しては媒質の運動論を陽に評価した新しい溶液内化学反応の理論を構築する必要がある。

本研究は、量子化学に立脚した信頼できるモデルポテンシャルを用いて、分子動力学計算を行ない、水中で生じるプロトン輸送の動力的機構を解明する事を最終目的とするものである。本博士論文では以下のことを明らかにした。

1. 水和プロトンクラスターの分子間多体相互作用の解析、および多体系のエネルギー分割理論の開発
2. 水中における単一ならびに複数のプロトン移動反応に対するモデルの提案ならびにプロトン移動のポテンシャル表面の解析
3. 電子密度汎関数理論を用いた新しい分子動力学法の開発

1. 水中のプロトン輸送に於てはa prioriに反応に関与する重要な参照ポテンシャル曲面を推定することが不可能なため、量子化学的解析方法に基づいて分子間相互作用の本質を解明し、それを考慮に入れた半経験的な取り扱いをする必要がある。分子間相互作用は2分子間の2体相互作用ならびに2体相互作用の単純和で記述できない非加算的な3体以上の多体相互作用に分割される。前者は静電、交換反発、分極、電荷移動などに分割でき解析されているが、後者には一般的な解析方法がなく、しかも系の安定性に対する寄与は小さいと考えられてきた。しかしながら、水和プロトンクラスターにおける3体効果は水の3量体に於けるそれに比べ有意な大きさを有し、系の相対的安定性を議論するのに不可欠であることが本研究で明らかになった。多体効果を解析する適切な方法として、Claverieの対称化摂動論を変分論的に拡張したエネルギー分割理論を構築した。多体効果には、大別して2種類の相互作用があり、(a) 第3体の'電場'が残りの2体系などの電荷移動や分極相互作用を活性化ないしは不活性化することによる非加算的な相互作用、(b) 第3体が電子供与もしくは受容体として働き、系全体にまたがった電荷分布の再構成を誘起する相互作用に分類される。これまで前者は重要視されていなかったが、第3体が極性分子である場合、前者は後者よりも重要な役割を果たすことを明らかにした。また、この分割法を用いて、 H_3O^+ と第1配位圏の水分子の間の2体相互作用では電荷移動効果が分極効果よりも重要であり、第2配位圏の水分子との相互作用は9割以上静電効果だけで支配されていることを明らかにした。

H_3O^+ を含む3体効果の配置依存性は非常に顕著で、水- H_3O^+ -水、 H_3O^+ -水-水の直線構造の3体効果はそれぞれ不安定化および安定化と逆方向に働くことが知られていたが、多体相互作用における電荷移動効果(上記の(a))が主原因であることを明らかにした。

2. 水中のプロトン移動反応のモデルとして、始原系と生成系の H_3O^+ 近傍の水分子を第2配位圏まで設定したクラスターモデルを想定し、そのポテンシャル表面、プロトン移動過程における相互作用を解析し、動力学に対する考察を与えた。(a)単一プロトン移動に伴って、その周りの酸素原子間の距離が大きく収縮することによって反応が非常に速く進み得ること、(b)プロトン移動に伴う第1、第2水和圏の構造緩和の影響が非常に顕著であり、プロトン移動に伴うエネルギー変化の主原因は、電荷の重心の移動に伴う第1水和圏とのクーロン相互作用を主とした2体相互作用、及び第1、第2水和圏および反応系間の3体電荷移動相互作用の変化などであること、(c)同時に2個のプロトンが協調的に動く低いエネルギーの経路も可能であること、などを明らかにした。

3. 電気陰性度の等価性原理を利用した電子密度汎関数理論の分子内原子の方法を応用、拡張し、電子の断熱ポテンシャル曲面上における核の軌跡を計算する方法の開発を行なった。この方法は1、2の知見に基づいたもので、プロトン移動に伴う電子の流れ、それに伴う静電相互作用の変化を陽に考慮に入れた必要最小限の方法である。この方法では電子系の計算に費やす時間が非常に短く、電子密度関数の核座標に関する偏微分などの量を評価しないで核にかかる力の計算ができる。系全体を構成している各原子の電子エネルギー、 $E[\rho(\mathbf{r}), \nu(\mathbf{r})]$ を孤立状態を0次とする電子密度関数、 $\rho(\mathbf{r})$ および外部ポテンシャル、 $\nu(\mathbf{r})$ に対する2次のTaylor展開で近似し、その総和を系全体の電子エネルギーとする。電子密度関数、 $\rho(\mathbf{r})$ は各原子上に定義した電荷サイトで代表し、外部ポテンシャル、 $\nu(\mathbf{r})$ は電子エネルギーの電荷量に関する最小化が停留解であることを保証する関数形を採用した。

約150個の構造における H_2O および H_3O^+ のab initio計算から得られた、全エネルギー、核にかかる力、電子双極子モーメントおよび、サイト上の電荷量を良好に再現することを明らかにした。また、この方法は水2量体および水-ヒドロニウムイオンなどの分子間相互作用やプロトン移動のポテンシャル表面も良好に再現し、分子間の電荷移動相互作用が重要である系のポテンシャル表面を評価する方法として、良い近似法であることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

小松崎民樹君の学位論文の主要部は、(1)液体の水におけるプロトン移動のエネルギー論のAb initio研究、及び(2)新しい分子動力学法の開発から成っている。

(1)では水和プロトンクラスターの分子間多体相互作用を解析し、プロトン移動の基本モデルを構築してそのポテンシャルエネルギー曲面を評価・解析している。新たに開発・拡張した多体相互作用解析法を用いて、第3体が2体系の電荷移動や分極相互作用を活性化ないしは不活性化する非加算的な3体相互作用が重要である事を指摘、特にその電荷移動効果が水-H₃O⁺-水とH₃O⁺-水-水では不安定化及び安定化とそれぞれ逆向きに作用する事を明確にした。以上の解析に基づいて、H₃O⁺近傍の第2配位圏までの水分子を考慮に入れた基本クラスターモデルを構築しポテンシャルエネルギー曲面を評価した。①単一プロトン移動に伴って、酸素原子間距離が収縮して反応が促進されること、②プロトン移動に伴う第2水和圏までの構造緩和の影響が大きいこと等を明らかにした。

(2)では電気陰性度の等価性原理を利用した電子密度汎関数理論の分子内原子の方法を応用・拡張して、断熱電子状態上における原子核の軌跡を計算する簡便な方法の開発を行った。特に、原子内電子分布の分極に帰因する分子の曲がり及び電子交換に対応する複雑なポテンシャルを表現する経験的ポテンシャル関数を導入して分子内、及び分子間力にたいするAb initio結果をよく再現する便利なポテンシャル表現を得、これが分子動力学計算に有用である事を示した。

以上、多体相互作用の解析とその重要性の具体的指摘を初めて行い、しかも遠距離力を含む大きな系のむづかしい分子動力学計算を可能にするであろう半経験的ポテンシャル表現を初めて求めている。上記(1)についてはChem. Phys. 誌に論文が一報掲載される事になっている。これらを総合的に判断して、本論文は学位授与の対象として十分なものであると判断する。

審査委員会において、本論文の発表を行わせ、その内容及び関連する基礎的知識等について試問を行った。発表は研究の意図、手法及び結果の解析のいずれについても明解であった。また、関連分野についての理解・基礎的知識も合格水準以上であると判定された。公開発表会における発表も合格水準以上であると判定された。公開発表会における発表も良いものであった。なお、外国語については本論文が英語で書かれており、若干の修正を必要とはしたが、合格水準以上の学力を有するものと判定された。