

平成 21年 6月 1日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007～2008
 課題番号： 19550007
 研究課題名(和文) 多くの自由度が関与するプロトン移動反応にプロトンの量子性が及ぼす影響
 研究課題名(英文) Theoretical studies on quantum effects for multidimensional proton transfer reactions
 研究代表者
 牛山 浩 (USHIYAMA HIROSHI)
 東京大学・大学院工学系研究科・准教授
 研究者番号： 40302814

研究成果の概要：

本研究課題では、具体的な不均一触媒反応の例として固体酸触媒（ナノシート触媒）におけるアルコールの脱水反応を取り上げ、不均一触媒表面構造や表面での反応機構に関する研究を進めてきた。固体酸触媒は、生成物との分離、中和、塩の除去といった問題点を解決するグリーンケミストリーの観点からも好ましい物質である。近年、層状金属酸化物の層を剥離して得られる酸化物ナノシートが固体酸触媒として機能することが東京大学工学部化学システム工学科の高垣・堂免らによって発見され注目されている。しかし、実験だけでは表面上の強酸点や水素の位置等は分からない。特に触媒表面を動いていると考えられている水素に関しては、2次元結晶を通り抜けているのではないとも言われており、ナノシート上のプロトンの位置や運動に関する理論的な解明が強く望まれていた。そこで、我々はこのナノシート固体酸触媒が2次元の結晶構造を有するという特徴を活かし、量子化学計算と周期境界条件下で密度汎関数法を用いて基底状態の電子状態を決定できるいわゆるバンド計算法を駆使して、ナノシート構造や表面での反応機構を理論的に解明した。さらに、表面や固体内でのプロトンの運動に関する研究を行い、上記の問題にアプローチしてきた。その結果、表面構造に関しては実験事実を再現するモデルを構築することができた。また、従来実験で言われていた場所とは異なる場所が酸点であるのではないかと計算で示した。表面のプロトンの運動に関しては、異動に必要な活性化エネルギーがかなり高いことが数値計算で示されたため、実際にこの触媒の表面を自由にプロトンが移動することは無いのではないかと考えている。さらに、表面でのプロパノールの脱水反応に関しては、隣り合う2つのサイトがブレンステッドの意味で酸点と塩基点になっており、競争的に水素の移動反応が起こり、反応が進むことを示した。これ以外にも、燃料電池で用いられるプロトン透過膜やプラチナ表面の2次元氷内のプロトン移動反応などを取り上げ、その移動メカニズムや活性化エネルギー等の計算を行なった。その結果、プロトン移動は水分子が作る水素結合ネットワークの影響をものすごく受けるため、プロトン移動を加速するためには、触媒表面に強力かつ頑丈な水素結合のネットワークを張り巡らせることが重要であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：理論化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学反応動力学・プロトン移動・不均一触媒・多次元量子効果

1. 研究開始当初の背景

プロトン移動反応は、酸化還元反応や生体内反応など、最も基本的かつ重要な反応の一つであるばかりでなく、近年では、水素吸蔵などに関連して工学的応用面からも注目されている。従来、こうしたプロトン移動の反応機構に関しては、“プロトンの運動は、骨格や溶媒分子の運動に比べて極めて速いため断熱的取り扱いができ、1次元の反応座標に沿って理解できる”と考えられてきた。ところが、近年の理論計算や超高速時間分解分光法などによる実験で、“プロトンの運動は、骨格の振動や溶媒分子の回転等のゆっくりとした運動やアト秒スケールの電子の速い動きとも相互に影響しあい、単純な1次元の断熱ポテンシャル面上の力学として理解できない”ことが指摘されるようになった。また、こうしたプロトン移動反応は、プロトンの軽さゆえに量子効果が無視できないため、量子力学的トンネル効果が顕著に現れる例としても重要視されている。

このようにプロトン移動反応は、本質的に多自由度・量子系の問題であるため、その理解には、本来、すべての電子と核を量子力学で扱う必要がある。しかし、厳密な取り扱いをしようと思うと、現時点では6自由度の量子力学計算が限界であり、扱える分子のサイズは限られてしまう。そこで通常は、Born-Oppenheimer 近似の下、電子と核の運動を分離し、電子の問題を定常状態の問題として取り扱い断熱ポテンシャル面を構築し、核の運動はその上のダイナミクスとして取り扱う方法が用いられる。しかしこの方法でも、扱える核の自由度の数に制限があるため、何かしらの方法で、扱う核の自由度を選択しなくてはならない。自由度の取り出し方で反応機構が制限されてしまうため、協同現象のように多くの自由度が関与する反応の研究には不向きである。そこで、我々は、研究の第一段階として、電子構造を量子力学で扱い核の全自由度の運動を古典力学で取り扱う“第一原理 MD 法”を採用して、5-メチルトロポロンにおける分子内プロトン移動やギ酸二量体における分子間の二重プロトン移動の反応機構を詳細に調べた[1,2]。5-メチルトロポロンでは、実験で指摘されている分子内プロトン移動とメチル基の回転の強い

相互作用のメカニズムを調べ、量子力学的な長距離相互作用によりプロトン移動がメチル基の回転を引き起こすことを発見した。この系では、プロトン移動が電子の移動を伴う七員環の互変異性化（単結合・二重結合の組替え）を引き起こし、七員環上の電子の広がりを変化させ、超共役でその向きを安定化していたメチル基の配向を変えるのだ（図1参照）。メチル基の代わりに、アルキル鎖にすれば、大規模な構造転移が起こる。さらに、反応メカニズムの解明だけでなく、こうした反応機構を利用した分子機械の提案も行ってきた[2]。

研究の次の段階として、プロトンの運動と速い電子の運動との相互作用の様子を詳しく調べた。上述の研究で採用したBorn-Oppenheimer 近似に基づく第一原理MD法では、電子の運動を取り扱うことが出来ない。我々は、電子の運動とプロトンの運動を同時に扱うため、Ehrenfest法に基づき、核の運動を古典的に、また、電子の運動を量子論的に取り扱い、同時に時間発展を記述する方法[3]を採用した。そして、水分子とオキソニウムイオン間のプロトン移動に応用し、プロトンの運動と速い電子の運動が相互に及ぼし合う影響について調べ、電子基底状態ではプロトン移動が、電子励起状態では水素原子移動がそれぞれ起こることを明らかにした。基底状態のプロトン移動では、プロトンには常に0.6個程度の電子が付随して移動する。その際、別経路を通してプロトン移動とは逆向きに電子の移動が起こるため、全体として+1の電荷移動が起こることを明らかにした。また、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瞬間的に起こることが分かった。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の波動関数の重なりを利用して、非断熱的に起こることを明らかにした。他にも、断熱近似のレベルの研究では見られなかった新奇な現象を発見してきている[4]。このように、プロトン移動反応に焦点を当て、ゆっくりとした周り原子の運動や早い電子の運動が、プロトン移動反応に及ぼす影響について研究を進め、成果をあげてきた。

2. 研究の目的

こうした研究に引き続き、本研究課題では、プロトンの持つ量子性に注目し、プロトンの持つ量子性が反応に及ぼす影響について研究を進めていく。上述のような、多くの自由度が関与するプロトンの運動における量子効果は、どの程度重要で、どのような役割を果たしているのだろうか。水素結合が高次構造の形成に重要な役割を果たしているタンパク質の構造決定において、量子効果はどの程度影響を及ぼしているだろうか。また、分子の世界でも AB 効果のような多自由度系ならではの量子現象が観測されないだろうか。さらに、いくつかの分子内の振動・回転モードや溶媒の運動が協力してプロトンを量子力学的にトンネルさせる「集団的量子運動」は、水分子クラスターや DNA 塩基対など、水素結合で結ばれた分子や分子集合体でも観測される可能性があるのではないか。こうした問いに答えるべく、本研究では、すべての自由度を量子論で扱う多自由度の量子力学計算法、プロトンの運動を量子論で周りの原子の運動を古典論で扱う量子古典混合法、古典軌道に効率的に量子効果を加えることのできる半古典計算法の開発をおこない、これらの方法を用いて、比較的大きな系におけるプロトン移動反応におけるプロトンの量子性が及ぼす影響について考察する。これらの研究を通して、多体系ならではの量子現象の解明、集団的量子運動に起因する新しい現象の発見を目指していく。

3. 研究の方法

具体的なターゲット系として固体酸触媒（ナノシート触媒）を取り上げる。固体酸触媒は、生成物との分離、中和、塩の除去といった問題点を解決するグリーンケミストリーの観点からも好ましい物質である。近年、層状金属酸化物の層を剥離して得られる酸化ナノシートが固体酸触媒として機能することが東京大学工学部化学システム工学科の高垣・堂免らによって発見され、注目されている。しかし、表面上の強酸点や水素の位置等、実験では分からないことが多い。特に水素の運動に関しては、2次元結晶を通り抜けているのではないかとされており、ナノシート上のプロトンの位置や運動に関する理論的な解明が強く望まれている。そこで、我々は2次元の結晶構造を有するという特徴を活かし、量子化学計算によるナノシートの理論的研究、及び、プロトンの運動に関する動力学的研究を行い、こうした問題にアプローチしていく。プロトンの運動に関しては、最初は古典的な扱いからスタートし、量子効果を取り込んだ研究へとステップアップし

ていきたいと考えた。

4. 研究成果

本研究課題では、具体的な不均一触媒反応の例として固体酸触媒（ナノシート触媒）におけるアルコールの脱水反応を取り上げ、不均一触媒表面構造や表面での反応機構に関する研究を進めてきた。固体酸触媒は、生成物との分離、中和、塩の除去といった問題点を解決するグリーンケミストリーの観点からも好ましい物質である。近年、層状金属酸化物の層を剥離して得られる酸化ナノシートが固体酸触媒として機能することが東京大学工学部化学システム工学科の高垣・堂免らによって発見され注目されている。しかし、実験だけでは表面上の強酸点や水素の位置等は分からない。特に触媒表面を動いていると考えられている水素に関しては、2次元結晶を通り抜けているのではないかとも言われており、ナノシート上のプロトンの位置や運動に関する理論的な解明が強く望まれていた。そこで、我々はこのナノシート固体酸触媒が2次元の結晶構造を有するという特徴を活かし、量子化学計算と周期境界条件下で密度汎関数法を用いて基底状態の電子状態を決定できるいわゆるバンド計算法を駆使して、ナノシート構造や表面での反応機構を理論的に解明した。さらに、表面や固体内でのプロトンの運動に関する研究を行い、上記の問題にアプローチしてきた。その結果、表面構造に関しては実験事実を再現するモ

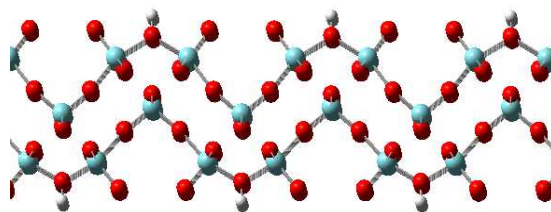


図1 ナノシート固体酸触媒

デルを構築することができた。また、従来実験で言われていた場所とは異なる場所が酸点であるのではないかと計算で示した。表面のプロトンの運動に関しては、異動に必要な活性化エネルギーがかなり高いことが数値計算で示されたため、実際にこの触媒の表面を自由にプロトンが移動することは無いのではないかと考えている。さらに、表面でのプロパノールの脱水反応に関しては、隣り合う2つのサイトがブレンステッドの意味で酸点と塩基点になっており、競争的に水素の移動反応が起こり、反応が進むことを示した。

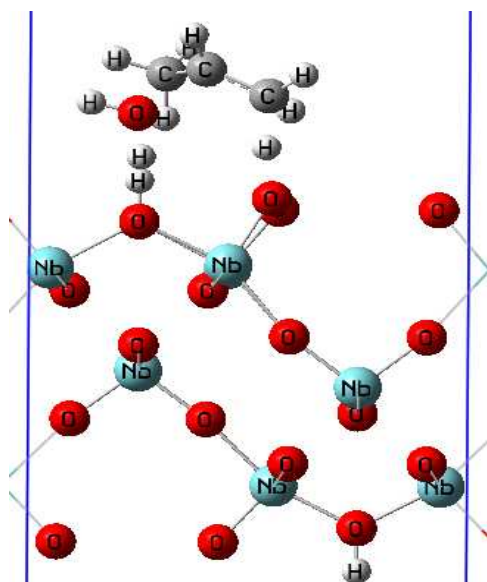


図2 遷移状態の構造

これ以外にも、燃料電池で用いられるプロトン透過膜やプラチナ表面の2次元氷内のプロトン移動反応などを取り上げ、その移動メカニズムや活性化エネルギー等の計算を行なった。その結果、プロトン移動は水分子が作る水素結合ネットワークの影響をものすごく受けるため、プロトン移動を加速するためには、触媒表面に強力かつ頑丈な水素結合のネットワークを張り巡らせることが重要であることを示した。

以上の事柄を明らかにできたが、残念ながら、時間の関係で量子効果にまでは手が出せなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3件)

1, Hideaki Shirota and Hiroshi Ushiyama, Hydrogen-Bonding Dynamics in Aqueous Solutions of Amides and Acids: Monomer, Dimer, Trimer and Polymer, J. Phys. Chem. B 112, 13542-13551 (2008).

2, Hiroshi Ushiyama and Kazuo Takatsuka, Mechanisms of the Elementary Processes of Electron Wavepacket Dynamics Coupled with Proton Transfer and Hydrogen-Atom Migration in $H_2O+H_3O^+$, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 587-590 (2007).

3, Marcio T. do N. Varella, Yasuki Arasaki, Hiroshi Ushiyama, Kazuo Takatsuka

Kwanghsi Wang and Vincent McKoy, Real-time observation of intramolecular proton transfer in the electronic ground state of chloromalonaldehyde:

An ab initio study of timeresolved photoelectron spectra, J. Chem. Phys. 126, 054303(1-13) (2007).

〔学会発表〕(計 8件)

1, 千布勇氣・マンソスセルゲイ・牛山浩・山下晃一, プラチナ表面の H_2O/OH クラスタ中でのプロトン移動の理論的研究, 日本化学会, 2009年3月27日(金)~30日(月), 日本大学理工学部船橋キャンパス

2, 大戸達彦・野島彰紘・中村恒夫・牛山浩・山下晃一, In/Cu(001)表面における電荷密度波転移の Jahn-Teller 効果による表現, 日本化学会, 2009年3月27日(金)~30日(月), 日本大学理工学部船橋キャンパス

3, 小川敬也・牛山浩・山下晃一, 固体高分子型燃料電池の電解質膜におけるプロトン伝導機構の理論的解明 - ZrP-SPES系 -, 日本化学会, 2009年3月27日(金)~30日(月), 日本大学理工学部船橋キャンパス

4, 二階堂文也・牛山浩・山下晃一, 無機酸化物に担持された水酸化ルテニウム触媒を用いた化学反応の理論的研究, 日本化学会, 平成2009年3月27日(金)~30日(月), 日本大学理工学部船橋キャンパス

5, 牛山浩, プロトネイティッドベンゼンにおけるプロトン移動ダイナミクス, 第2回分子化学討論会, 2008年9月24日(水)~27日(土)福岡国際会議場

6, 大戸達彦・野島彰紘・牛山浩・神坂英幸・中村恒夫・山下晃一, 原子吸着金属における電荷密度派の第一原理計算, 第2回分子化学討論会, 2008年9月24日(水)~27日(土)福岡国際会議場

7, 藤田聡・牛山浩・山下晃一, 量子化学計算を用いたナノシート固体酸触媒の構造決定及び表面反応の解析, 第2回分子化学討論会, 2008年9月24日(水)~27日(土)福岡国際会議場

8, 城田秀明・牛山浩・, アミドおよびアシド水溶液の水素結合ダイナミクス, 第2回分子化学討論会, 2008年9月24日(水)~27日(土)福岡国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牛山 浩 (USHIYAMA HIROSHI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 40302814

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者