

3P120

原子核の量子効果を考慮した多成分分子軌道-NEB 法による
水素移動反応の解析

(岐阜大・工¹, 横市大院・生命ナノ²) ○宇田川太郎¹, 立川仁典²

Theoretical study on hydrogen transfer reaction including nuclear
quantum nature

【序論】我々はこれまでに、電子のみならず軽い原子核の量子効果を直接考慮可能な新しいタイプの第一原理計算手法である多成分量子化学理論(MC_QM)法[1,2]を開発し、水素が関与する様々な系の H/D 同位体効果を明らかにしてきた。しかしながら、これら MC_QM 法では、一般的な基準振動解析を用いる手順で遷移状態構造を決定することができないため、化学反応解析への応用は、構造対称性を課すことや、付近のポテンシャル曲面の直接的な解析から遷移状態構造が求まるような、ごくわずかな系を除いて困難であった。そこで近年我々は、MC_QM 法による化学反応解析を実現するため、エネルギーの一次微分計算のみで遷移状態構造および反応経路を求めることが可能な Climbing image- Nudged elastic band (CI-NEB) [3] 法を応用した、MC_QM-CI-NEB 法 [4] を開発した。本発表では、MC_QM-CI-NEB 法を用いて解析した、種々の水素移動反応の結果を報告する。

【理論】NEB 法では、 $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$ で表される $N+1$ 個のイメージを仮想的なバネでつなぎ、 \mathbf{R}_1 から \mathbf{R}_{N-1} までのイメージを最適化することで反応経路を得る。ここで、 \mathbf{R}_i は各イメージの位置ベクトルであり、始点 \mathbf{R}_0 と終点 \mathbf{R}_N はそれぞれ反応物と生成物に対応するエネルギー極小値構造である。NEB 法ではあるイメージにかかる力は、 $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s \parallel - \nabla V(\mathbf{R}_i) \perp$ と計算される。ここで右辺第 1 項はイメージ間を繋ぐバネに働く力の反応経路に沿った成分であり、第 2 項はバネに対して垂直方向の成分である。本研究では、Henkelman らの評価式[3]に基づいて $\mathbf{F}_i^s \parallel$ を評価した。

【結果】本研究では、フッ素ラジカルによる水分子からの水素原子引き抜き反応 $\text{F} + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{FH} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n = 1-3$) に対して水素原子核の量子効果が与える影響について MC_QM-CI-NEB 法を用いて解析した[5]。これらの系は Schaefer らにより系統的に研究[6-8]されており、(i) $n = 1$ の反応について、mPW1K 以外の DFT 法は反応に必要な活性化障壁を定性的にすら正しく評価できないこと[6]、(ii) $n = 2$ の反応では、2 分子目の水が触媒的に働き、 $n = 1$ の反応に存在する活性化障壁を消し去ること、の 2 点が主な結果として報告されている[7]。効率よくこれらの反応を解析するために、本研究ではまず、B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, ω B97XD, mPW1K の各種汎関数と cc-pVTZ 基底関数を用い、 $\text{F} + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{FH} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n = 1-3$) の反応の各停留点構造の再現性について検討した。次に DFT/cc-pVTZ

法により求めた最適化構造に対して CCSD(T)/cc-pVQZ 法を用いてエネルギーを評価した。

$n = 1$ の反応については、M06-2X, ω B97XD, mPW1K は CCSD(T)/cc-pV5Z の構造を良く再現し、それぞれの構造で評価した CCSD(T)/cc-pVQZ エネルギーも CCSD(T)/cc-pV5Z のエネルギーを良く再現した。しかし、 $n = 2$ の反応に対しては、M06-2X および mPW1K は遷移状態構造の再現性が充分ではなく、図 1(a)に示したように CCSD(T)/cc-pVQZ による負の活性化エネルギーを定性的にすら再現出来ないことがわかった。一方で ω B97XD 法により最適化した構造における CCSD(T)/cc-pVQZ エネルギーは、 $n = 1-3$ のすべての反応に対して、構造も CCSD(T)/cc-pVQZ により最適化して求めた活性化エネルギーを精度良く再現した。

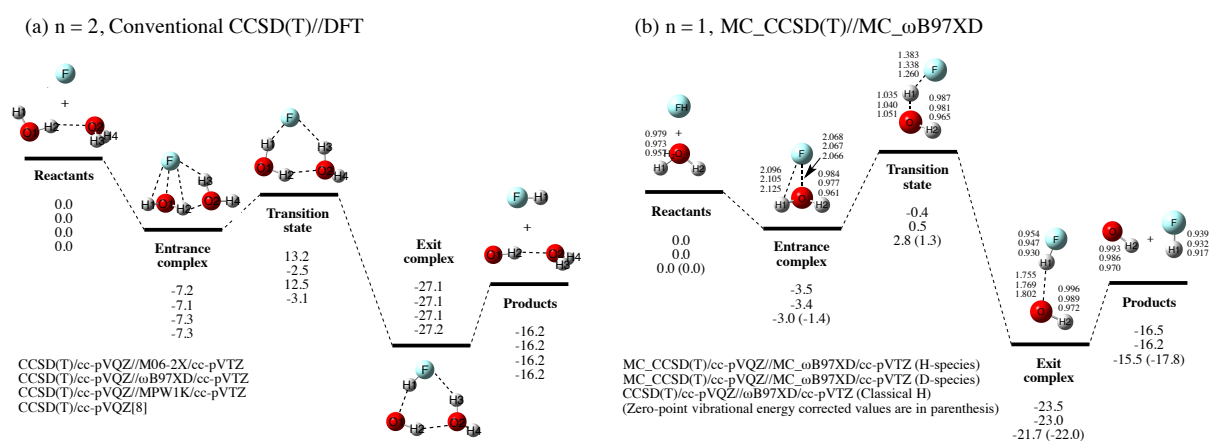


図 1(a) 種々の DFT 法により求めた $n = 2$ の反応に対するエネルギーダイアグラム, (b) 水素原子核の量子効果を考慮した $n = 1$ の反応に対するエネルギーダイアグラム。

そこで、MC_CCSD(T)/cc-pVQZ//MC_ ω B97XD/cc-pVTZ 法により、水素原子核の量子効果を考慮し、 $n = 1-3$ の反応を解析した。図 1(b)に示したように、水素原子核の量子効果を考慮することで反応の活性化障壁が下がり、水 1 分子との反応ですら、反応に必要な活性化障壁が負となる可能性が示唆された。零点エネルギーを補正しただけでは活性化障壁は消失しないため、水素原子核の量子性に由来する構造緩和の影響が重要であると考えられる。また、 H_2O と比べて水素原子核の量子性が小さい D_2O との反応では、活性化障壁の低下が小さく、障壁は小さくなるものの消失しないことも示唆された。

当日は詳細およびその他の系に対する応用計算例も紹介したい。

【参考文献】 [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 290, 437 (1998). [2] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 125, 244105 (2006). [3] G. Henkelmann, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 113, 9978 (2000). [4] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *ChemPhysChem*, 16, 3156 (2015). [5] T. Udagawa, M. Tachikawa, *submitted* [6] G. Li, L. Zhou, Q. -S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 10891 (2012). [7] G. Li, Q. -S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 117, 11979 (2013). [8] G. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.*, 648, 1 (2016).