

多成分量子力学法による  $\text{Cl}\cdot + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{n-1} (n = 1-3)$   
**反応の理論的解析**

<sup>1</sup>岐阜大・工, <sup>2</sup>横浜市大・生命ナノ  
 ○杉浦啓太<sup>1</sup>, 立川仁典<sup>2</sup>, 宇田川太郎<sup>1</sup>

**Theoretical analysis on  $\text{Cl}\cdot + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{n-1} (n = 1-3)$   
 reactions including nuclear quantum effect**

○Keita Sugiura<sup>1</sup>, Masanori Tachikawa<sup>2</sup>, Taro Udagawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Japan*

<sup>2</sup> *Quantum Chemistry Division, Graduate School of Science, Yokohama City University, Japan*

**【Abstract】**  $\text{Cl}\cdot + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{n-1} (n=1-3)$  reactions are fundamental and important ones in atmospheric chemistry. In this study, we focused on the nuclear quantum effect (NQE) of hydrogen nucleus on the aforementioned reactions with the aid of multicomponent quantum mechanics (MC\_QM) method. Our study reveals that the NQE of hydrogen nucleus lowers the activation barriers of the reactions and enhances the catalytic effects of second and third water molecules. We have also analyzed H/D isotope effects on these reactions by using MC\_QM method.

**【序】**  $\text{Cl}\cdot$  と  $\text{H}_2\text{O}$  分子による水素移動反応は、大気化学において基本的かつ重要な反応であり、これまでに高精度な理論計算を用いた解析が複数報告されている[1,2]。気相中の少数水分子クラスターによる反応の理解は、溶媒のような多数の分子中における化学反応の分子論的理解に向けて必要不可欠であり[2]、そのためこのような少数の水分子との間の基礎的な化学反応を高精度に解析することは重要である。また、水素移動反応のように水素原子が中心となる反応では、水素原子核自身の量子性がしばしば重要な役割を果たすが、従来の計算手法では原子核自身の量子性を直接考慮することは困難である。一方で、近年我々が開発してきた多成分量子力学(MC\_QM)法[3]は、水素原子核のような軽い原子核をも電子と同様量子力学的に取り扱うことで、原子核自身の量子性の違いを電子状態に直接反映することが可能な新しいタイプの計算手法である。MC\_QM 法では、構造に対する同位体効果(幾何学的同位体効果)も直接簡便に表現することが可能である。そこで本研究では、MC\_QM 法を用いて、 $\text{Cl}\cdot$  と  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-3$ )による水素移動反応に対して、水素原子核自身の量子性が反応に与える影響および H/D 同位体効果について理論的に解析した。

**【計算手法】** 本研究では、エネルギーを効率的に精度良く評価するため、DFT 法で構造を最適化し、CCSD(T)計算によりエネルギーを評価した。最適化構造の汎関数依存性は、5つの汎関数(B3LYP, CAM-B3LYP, M06, MPW1K,  $\omega$ B97XD)を用いて  $n = 1$  及び  $n = 2$  の反応の各停留点の構造を最適化し、CCSD(T)/cc-pVQZ による結果[1,2]と比較

することで検討した。MC\_QM 計算においては、分子中の全ての水素原子核を量子力学的に取り扱い、原子核基底関数には s 型ガウス関数を 1 つ用いた。また、多体効果は電子相関のみを考慮した。MC\_QM 有効ポテンシャルエネルギー曲面上の遷移状態構造は、MC\_QM-climbing image-nudged elastic band 法[4]により求めた。

**【結果・考察】** まず、本研究で用いた汎関数の中では、 $\omega$ B97XD が CCSD(T) 法による構造を最も精度良く再現した。そこで、 $\omega$ B97XD/cc-pVTZ 法で最適化した構造において、CCSD(T)/cc-pVQZ によりエネルギーを評価した。ここでは、水 1 分子による反応の結果を示す。Fig. 1 に示した MC\_QM 法により得られた各停留点の相対エネルギー(赤)は、従来法による結果(黒)よりも低く、水素原子核の量子効果が各停留点構造を安定化させることがわかった。特に MC\_QM 法の結果では、遷移状態が生成物よりも相対的に安定化しており、逆反応(HCl+OH $\cdot$ ) が負の活性化エネルギーを持つ可能性も示唆された。また、Fig. 2 に示したように、MC\_QM 法により得られた最適化構造は、従来法による最適化構造と比較して共有結合長は長く、原子間距離は短くなっており、水素原子核の量子効果が分子の最適化構造に影響することがわかった。Table 1 には、n = 1-3 の反応における、従来法と MC\_QM 法による遷移状態構造の相対エネルギーを示した。従来法では、n = 2 と n = 3 の反応の相対エネルギーはどちらも 16.3 kcal/mol であり、3 分子目の水分子による触媒効果が現れなかったのに対し、MC\_QM 法では n = 3 の反応の相対エネルギーは n = 2 の反応と比べて 1.7 kcal/mol 低く、3 分子目の水にも触媒効果がみられた。当日は H/D 同位体効果についても報告する。

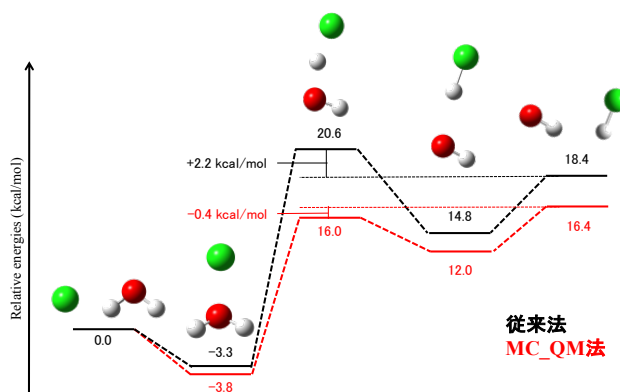


Fig. 1. The potential energy profile obtained by (MC\_)CCSD(T)/cc-pVQZ/(MC\_) $\omega$ B97XD/cc-pVTZ method.

特に MC\_QM 法の結果では、遷移状態が生成物よりも相対的に安定化しており、逆反応(HCl+OH $\cdot$ ) が負の活性化エネルギーを持つ可能性も示唆された。また、Fig. 2 に示したように、MC\_QM 法により得られた最適化構造は、従来法による最適化構造と比較して共有結合長は長く、原子間距離は短くなっており、水素原子核の量子効果が分子の最適化構造に影響することがわかった。Table 1 には、n = 1-3 の反応における、従来法と MC\_QM 法による遷移状態構造の相対エネルギーを示した。従来法では、n = 2 と n = 3 の反応の相対エネルギーはどちらも 16.3 kcal/mol であり、3 分子目の水分子による触媒効果が現れなかったのに対し、MC\_QM 法では n = 3 の反応の相対エネルギーは n = 2 の反応と比べて 1.7 kcal/mol 低く、3 分子目の水にも触媒効果がみられた。当日は H/D 同位体効果についても報告する。

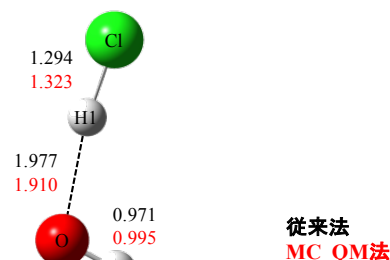


Fig. 2. The optimized parameter (Å) of structure obtained by MC\_ $\omega$ B97XD/cc-pVTZ and  $\omega$ B97XD/cc-pVTZ method.

**Table 1.** Relative energies [kcal/mol] of transition state structures in Cl $\cdot$  + (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> → HCl + OH $\cdot$ (H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub> reactions

	n = 1	n = 2	n = 3
従来法	20.6	16.3	16.3
MC_QM(H)	16.0	9.7	8.0

**【参考文献】** [1] Y. Guo, M. Zhang, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **139**, 041101 (2013). [2] G. Li, H. Wang, Q. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **140**, 124316 (2014). [3] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 437 (1998). [4] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *ChemPhysChem.* **16**, 3156 (2015).