

多成分量子力学法による $\text{HOSO}\cdot + \text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-2$)
水素移動反応の理論的解析

¹岐阜大・工, ²横浜市大・生命ナノ
○杉本英哉¹, 立川仁典², 宇田川太郎¹

Theoretical analysis on hydrogen transfer reaction in $\text{HOSO}\cdot + \text{NO}_2 +$
 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-2$) using multicomponent QM method

○Hideya Sugimoto¹, Masanori Tachikawa², Taro Udagawa³

¹ Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Japan

² Quantum Chemistry Division, Graduate School of Science, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 SO_2 is considered as one of the causes of acid rain, and $\text{HOSO}\cdot$ is a stable radical species formed from SO_2 and hydrogen atom. Thus, several studies of the reactions between $\text{HOSO}\cdot$ and NO_2 have been published to date. However, to our best knowledge, there are no theoretical reports, in which the catalytic effects of water molecules are adequately taken into account. In addition, we have already revealed that the direct treatment of nuclear quantum effects (NQEs) of hydrogen nuclei is important to analyze hydrogen transfer reactions. Therefore, in this study, we investigate the reaction profiles of the reactions between $\text{HOSO}\cdot$ and NO_2 with/without H_2O molecule(s) by using multicomponent quantum mechanics methods, which can take into account the NQEs of proton and deuteron. We also focus on the NQEs on the optimized geometries and minimum energy paths of the reactions.

【序】 SO_2 、 NO_2 は酸性雨の原因となる物質であり、一方で $\text{HOSO}\cdot$ は SO_2 と水素原子によって形成される比較的安定なラジカルである。これらの物質による化学反応は大気化学など様々な分野で興味を持たれ、これまでに複数のグループにより解析されてきた[1-3]。Lesarらは、 $\text{HOSO}\cdot$ と NO_2 による水素移動反応を CBS-QB3 法及び G2MP2 法により解析し、*trans*-HONO や HOSO_2 などが生成する複数の反応経路を明らかにした[1]。しかしながら彼らの報告では、プロトンリレー(PR)型経路や、水分子が関与した経路が十分に検討されていない。また、この反応は水素移動反応であるため、水素原子核自身の量子効果が顕著に影響すると予想される。そこで本研究では、近年我々が開発してきた、水素原子のような軽い原子核自身の量子効果を直接考慮できる多成分量子力学(MC_QM)法を用いて、 $\text{HOSO}\cdot$ と NO_2 による水素移動反応について PR 型経路や水分子が関与した反応経路も含めて、詳細に検討した。

【方法 (実験・理論)】 各経路のそれぞれの停留点の構造は B3LYP/6-31G**法により最適化し、CCSD(T)/cc-pVTZ を用いてエネルギーを評価した。MC_QM 法では、水素原子核のような軽い粒子に対しても分子軌道の概念を拡張することで、水素原子核自身の量子効果を直接取り込んだ計算を可能とする。MC_QM 法を用いた計算では分子中

のすべ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評価した。B3LYP/6-31G**により最適化した構造を初期構造として、MC_B3LYP/6-31G**法により構造を最適化した。エネルギーは、最適化した構造において MC_CCSD(T)/cc-pVTZ 法により評価した。また、MC_QM 法による有効ポテンシャル上の有効遷移状態構造(TS)は、MC_QM-Climbing image-nudged elastic band 法[4]を用いて求めた。

【結果・考察】水 1 分子が関与する反応経路について、従来法および MC_QM 法により解析した結果を Fig. 1 に示した。非 PR 型経路よりも PR 型経路の方が全ての停留点構造の相対エネルギーが低く、安定であることがわかる。また、水素原子核の量子効果を取り込むことにより、各停留点構造が安定化することがわかった。特に TS では、非 PR 型経路で 4.3 kcal/mol、PR 経路で 8.5 kcal/mol 安定化しており、

PR 経路は非 PR 経路に比べて原子核の量子効果による安定化を強く受けていることがわかった。しかしながら、非 PR 型経路では EnC-W1 から TS-W1 までのエネルギー差が従来法で 2.3 kcal/mol と小さく、MC_QM 法により水素原子核の量子効果を取り込むことで、エネルギー障壁がなくなる可能性が示唆された。Fig. 2 には、水 2 分子が関与する反応経路のうちの 1 つの反応経路に沿ったエネルギー変化を示した。同一の反応経路上でも、原子核の量子効果の度合いは一定ではなく、反応座標により異なることがわかった。また、この反応においても、原子核の量子効果により、従来法で存在したエネルギー障壁が無くなる可能性が示唆された。その他の経路に関する結果については、当日報告する。

PR 経路は非 PR 経路に比べて原子核の量子効果による安定化を強く受けていることがわかった。しかしながら、非 PR 型経路では EnC-W1 から TS-W1 までのエネルギー差が従来法で 2.3 kcal/mol と小さく、MC_QM 法により水素原子核の量子効果を取り込むことで、エネルギー障壁がなくなる可能性が示唆された。Fig. 2 には、水 2 分子が関与する反応経路のうちの 1 つの反応経路に沿ったエネルギー変化を示した。同一の反応経路上でも、原子核の量子効果の度合いは一定ではなく、反応座標により異なることがわかった。また、この反応においても、原子核の量子効果により、従来法で存在したエネルギー障壁が無くなる可能性が示唆された。その他の経路に関する結果については、当日報告する。

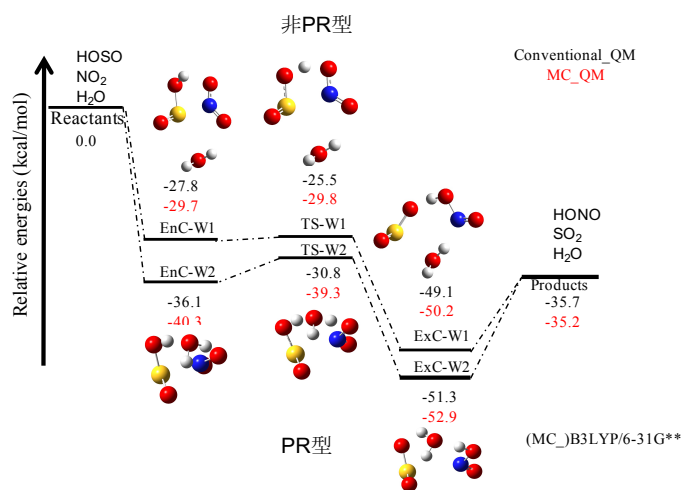


Fig. 1. Relative energy profile (kcal/mol) of the reaction between HOSO + NO₂ with one water molecule

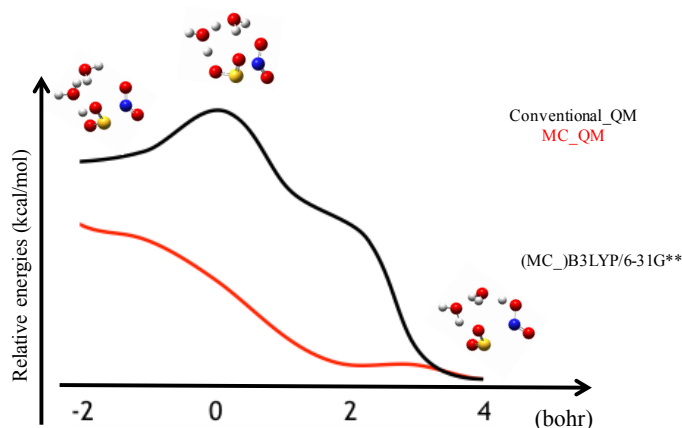


Fig. 2. Relative energy profile of the reaction between HOSO + NO₂ with two water molecules

【参考文献】 [1] A. Lesar, A. Tavcar, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11008 (2011). [2] A. Lesar, S. Tusar, *Chem. Phys. Lett.* **651**, 209 (2016). [3] S. E. Wheeler, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **113**, 6779 (2009). [4] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *ChemPhysChem* **16**, 3156 (2015).