

## 水クラスター表面の静電場による H+CO 反応への寄与

○桑畑和明, 小野頌太, 大野かおる

横浜国立大学 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

## 【緒言】

溶媒内反応, 不均一反応の理論計算においては, 反応に直接関与する分子のほかに, それを取り巻く分子も考慮する必要がある. しかし, 第一原理による計算コストは計算対象の原子数に対して指数関数的に増加するため, 反応環境の分子を含めた計算はコスト的制約を受ける. 一つの解決法は, 反応環境による影響のメカニズムを解明し, より少ない計算コストで反応環境の寄与を予想することである. 本研究における計算対象として氷表面における H + CO 反応を選んだ. この反応系は星間分子雲において原始的な有機分子である CH<sub>2</sub>O や CH<sub>3</sub>OH 生成の起点となる反応である. 過去の理論研究において, その活性化エネルギーが積極的に調べられてきたが, それらの多くは気相反応を仮定しており, 反応環境である氷表面の寄与はほとんど調べられていなかった. 本研究では, 氷表面の静電場による H + CO 反応への寄与のメカニズムで解明し, 活性化エネルギーの近似値をより計算コストの少ない方法で導出することを目標にする.

## 【方法】

氷表面を数個 (1~8 個) の水分子から成るクラスター表面によってモデル化し (図 1), 水分子クラスターによる H + CO 反応の活性化エネルギー変化を 2-layer ONIOM (CCSD:B3LYP) 法をもちいて計算した. この反応の遷移状態は基底状態と第一励起状態の擬交差点に存在する<sup>[1]</sup>. そこで, 活性化エネルギーの変化と第一励起化エネルギーの変化の相関を調べた結果, この 2 つはほぼ比例関係にあることが明らかになった (図 2).

## 【結果】

本結果は, 活性化エネルギーの増加量を水クラスターに吸着した CO 分子の第一励起エネルギーの増加量で近似できることを示している. この近似法により, 活性化エネルギーの氷表面の寄与を少ない計算コストで評価することが可能になった.

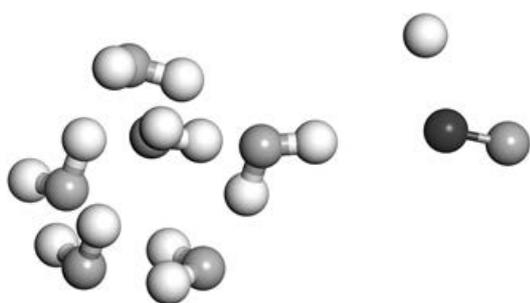


図 1: 計算モデルの一例. 黒は炭素, 白は水素, 灰色は酸素原子を表している.

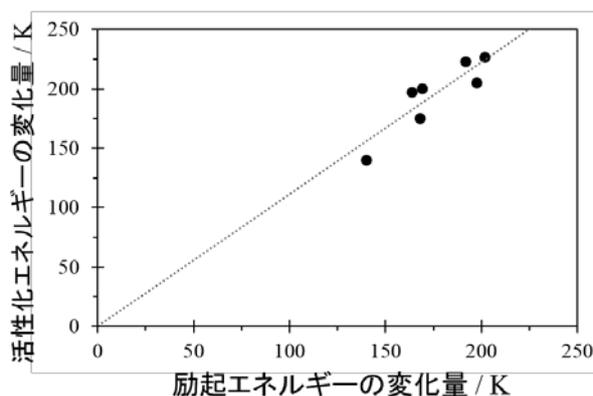


図 2: 水クラスター表面における H+CO 反応の活性化エネルギー増加量と CO 分子の第一励起エネルギー増加量の関係. 破線はプロットを最小二乗法でフィッティングしたものである.

## 参考文献

H.-J. Werner et al., *J. Chem. Phys.* **102**, 3593 (1995)