

4F07

水分子によるH+COの活性化エネルギー変化のメカニズム

横国大工

○桑畑和明, 大野かおる

Mechanism of the variation in the activation energy of

H + CO → HCO by water molecules

○Kazuaki Kuwahata and Kaoru Ohno

Department of Physics, Yokohama National University, Japan

【Abstract】

The reaction of H + CO → HCO on ice surfaces is the first step toward the formation of simple organic molecules, such as (H₂CO) and methanol (CH₃OH) in interstellar clouds [1]. H + CO has a large activation energy due to avoided crossing between the ground state and the first excited state [2]. However, the cost of *ab initio* calculation including the ice surface is high to obtain the activation energy. This study aims to reveal the mechanism of the variation caused by water clusters and to find a new way to speculate the activation energy of the reaction on ice. The existence of water alters the potential energy surface (PES) of H + CO. This slide of the PES leads to the variation not only in the transition state but also in the excitation state. It suggests that the existence of water alters the excitation energy as well as the activation energy. If there is a correlation between these two physical quantities, we can speculate the activation energy of the reaction on ice surface by calculating the excitation energy, due to the lower calculation cost of the excitation energy.

【序】

氷表面における H + CO は恒星の前駆体である星間分子雲における単純な有機分子生成の起点となる反応である[1]。しかし、過去の理論計算では孤立系における H + CO の計算がほとんどで、反応場である氷表面の影響は考慮されていなかった。高精度な量子化学計算の計算コストは原子数に対して指数関数的に増加することが反応場を含めた計算を困難にしている。そこで本研究では以下の2段階の目標を立てる。(1) 氷表面を数個の水分子からなるクラスターでモデル化し、小さなクラスター表面における H + CO の活性化エネルギー変化を調べる。(2) (1)の計算で得られた結果より、水分子による活性化エネルギー変化のメカニズムを明らかにし、より大きい計算規模の氷表面における活性化エネルギー変化を推察する指標を見出す。

【方法 (実験・理論)】

氷表面は1個から6個の水分子で構成されるクラスターでモデル化し、CO分子は吸着エネルギーが最も大きくなる位置に吸着させた。その構造を図1に示す。これらのクラスターにおける活性化エネルギーは ONIOM(CCS:D:X3LYP)を用いて計算した。活性化エネルギー変化のメカニズムを調べるために、水分子の存在を仮定した場合の

H + CO のポテンシャルエネルギー表面 (PES) の変化を調べた。氷表面と CO 分子の結合は主に静電場を介した双極子相互作用であると考えられる。そこで本研究では水分子を配置する代わりに静電場をかけた PES 変化を計算した。

また、本研究では水クラスターに吸着した CO の励起エネルギーを計算し、活性化エネルギーと比較した。

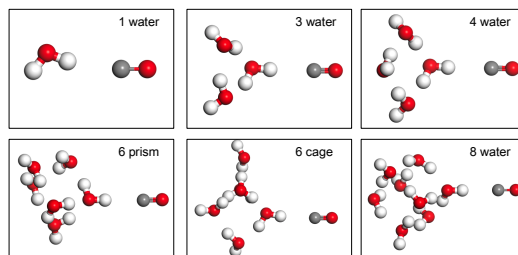


Figure 1: Optimized geometries of reactants. White, red and gray balls indicate hydrogen, oxygen and carbon atoms, respectively.

【結果・考察】

表は気相および水クラスター表面における H + CO の活性化エネルギーと活性化エネルギーの気相からの変化を表している。表より活性化エネルギーは大まかに水分子の個数と共に増加していることがわかる。この活性化エネルギーの増加を説明するために H + CO に静電場をかけた場合の基底状態と第一励起状態 ($^2\Sigma^+$ と $^2\Pi$) の PES を図に示す。静電場下の PES は水クラスターに吸着した場合と同様の挙動を示すと考えられる。静電場による PES の変化により遷移状態である擬交差だけでなく、反応前の励起エネルギーが変化している。これは、水分子による H + CO 反応の活性化エネルギー変化と励起エネルギー変化に何らかの相関があることを示す。発表では水クラスター表面による活性化エネルギーと励起エネルギーの関係も示す。

Table: Activation energy of H + CO on water clusters (E_{ac} in meV) and the variation in E_{ac} from gas phase (ΔE_{ac}).

Method	Water molecules	Activation energy	
		E_{ac}	ΔE_{ac}
CCSD	0 (gas)	194.6	
	1	206.7	+12.1
ONIOM	1	207.9	+13.3
	3	210.7	+16.1
	4	210.1	+15.5
	6 (prism)	211.9	+17.3
	6 (cage)	210.3	+15.7
	8	212.7	+18.1

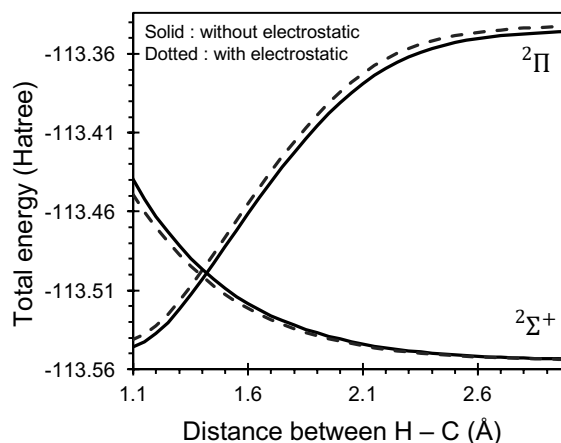


Figure 2: Potential energy surface of H + CO under electrostatic field. Three atoms are arranged on a straight line and the bond length between C-O is fixed at 1.2 Å.

【参考文献】

- [1] Tielens, A. G. G. M., *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1021–1081 (2013).
- [2] Werner, H.-J *et al.*, *Chem. Phys.* **102**, 3593–3611 (1995).