

## 学位論文及び審査結果の要旨

氏名 桑畑 和明

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 工府博甲第569号

学位授与年月日 平成30年6月30日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学府・専攻名 工学府 物理情報工学専攻

学位論文題目 氷表面におけるH + CO反応の表面構造依存性に関する理論研究  
Theoretical study on the dependence on ice structures in a reaction H + CO

論文審査委員 主査 横浜国立大学 大野 かおる 教授  
横浜国立大学 小林 憲正 教授  
横浜国立大学 山本 勲 教授  
横浜国立大学 白崎 良演 准教授  
横浜国立大学 Raebiger,Hannes 准教授

## 論文及び審査結果の要旨

氷表面の  $H + CO \rightarrow HCO$  反応は恒星の誕生領域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。しかし、過去の理論計算は孤立系における  $H + CO$  反応を扱ったものがほとんどで、反応場である氷表面の影響は考慮されていなかった。反応場を含めた高精度な量子化学計算は計算コストが膨大なため困難である。 $H + CO$  反応の遷移状態は基底状態と第一励起状態の擬交差に存在することが知られている。本研究の前半部分では、水分子による  $H + CO$  反応の活性化エネルギー変化と  $CO$  分子の励起エネルギー変化には相関があり、この相関を用いれば活性化エネルギーを直接計算せずとも、励起エネルギーより氷表面の反応性を議論できるという仮説を立て、それを次の3通りの方法で検証している。まず(1)水分子の存在を静電場に置き換えて  $H + CO$  のポテンシャル・エネルギー変化を調べ、仮説が正しいことを示した。

次に (2) 1~8 個の水分子からなるクラスター表面における活性化エネルギーと励起エネルギーの変化を (H + CO を CCSD で、系全体を X3LYP で扱う) ONIOM 法で計算し、この 2 つの相関関係を明らかにした。また、(3) 20-26 個の水分子からなる氷表面の系統的 X3LYP 計算を行い、同様の相関関係が成り立つことを確認した。これら(1)-(3)の結果から、水クラスターや氷の存在による活性化エネルギーの増加量と励起エネルギーの増加量はほぼ等しいことが結論される。本研究の後半部分では、この結論に基づいて、26-44 個の水分子からなる結晶氷表面とアモルファス氷表面での CO 分子の励起エネルギー増加量を ONIOM 法で計算し、活性化エネルギー増加量を予測した。その結果、結晶氷よりもアモルファス氷の方が活性化エネルギー増加量が小さく、したがって反応速度が速いことを明らかにした。この結果は日高らの実験結果と定性的に一致している。高精度量子化学計算が適用不可能な数 10 個の水分子を含む系に対して、ONIOM (CCSD:X3LYP) および DFT (X3LYP) 計算により、反応の活性化エネルギー増加量と励起エネルギー増加量の間には明確な相関があることを発見したことは画期的である。また、この関係を用いて結晶氷に比べてアモルファス氷の方が活性化エネルギーが小さく、したがって反応速度が速いという実験事実を定性的に説明する結論に導いたことも高く評価できる。よって本論文は博士論文として合格と認める。

