

学位論文

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 $H + CO$

横浜国立大学 大学院 工学府

物理情報工学専攻

大野・新屋 研究室

14SD201 桑畑和明

目次

第 1 章	星間分子雲と氷表面における H + CO の重要性	2
1.1	星間分子雲	2
1.2	CO 分子の気相での生成過程	7
1.3	氷の種類	7
1.4	CO 分子の特徴	10
1.5	水分子と CO の相互作用	12
1.6	氷表面における H+CO の重要性	13
1.7	過去の研究：氷表面における実験研究	14
1.8	過去の研究：気相における理論計算	16
1.9	過去の研究：水クラスター表面における理論計算	17
1.10	本研究の目的	18
第 2 章	理論・計算手法	20
2.1	Hartree-Fock 法	20
2.2	Configuration Interaction 法	21
2.3	Coupled Cluster 法	22
2.4	ONIOM 法	23
2.5	SAC-CI 法	24
2.6	密度汎関数理論	24
2.7	交換相関汎関数	26
2.8	氷の作り方	28
2.9	静電場を印加した計算	28
第 3 章	計算結果	30
3.1	静電場による PES の変化	30
3.2	水クラスターにおける励起エネルギーと活性化エネルギー	30
3.3	DFT による計算	34
3.4	ONIOM 法による氷表面における励起エネルギー	36
第 4 章	議論	38
4.1	Eckart ポテンシャルを用いた透過率の計算	38
4.2	氷表面における静電場	40
第 5 章	本研究のまとめ	42
第 6 章	謝辞	44
第 7 章	付録	45

第1章 星間分子雲と氷表面における H + CO の重要性

宇宙が始まった直後の元素は水素とヘリウムが大部分で、わずかにリチウムが存在する程度だった。地球のような固体惑星や私たち人類を含めた生命を構成する炭素、窒素、酸素、シリコン、鉄などの元素は星内部の核融合により生成され超新星爆発によって星間空間に散らばっていく [1]。宇宙を漂う元素が集まり、密度が 10^4 cm^{-3} 程度に濃くなり、温度が 10 K 程度まで冷えた天体を星間分子雲、あるいは単に分子雲と呼ばれる [2]。近年の電波観測により分子雲の内部には水素分子や一酸化炭素、水分子、メタノール、エタノールなどの多数の分子が存在していることが明らかにされ [3, 4]、これらの豊富な分子の存在が“分子”雲と名付けられた由来でもある。分子雲が更に密度を増していき、分子雲が自重に耐えられなくなり崩壊が始まると我々が住む太陽系を含む恒星が形成される。そのため、分子雲における化学組成を知ることは恒星形成、更には地球や生命が誕生するための初期条件を知ることになる。本章ではまず、星間分子雲を概要し、なぜ氷表面における H + CO が星間分子において重要であるかを説明する。

1.1 星間分子雲

星間分子雲 (dense cloud) とは星間空間を漂う粒子が自重により集まることで、密度を高め、恒星を生み出す領域である。その物理環境は密度 $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$ 、温度は 10 K 程度であり、地球上の一般的な環境である密度 10^{19} cm^{-3} 、温度 300 K と比較すると非常に低温・低密度であることが特徴である。この特異な環境では化学反応の進行が遅いと考えられるが、1970 年代から活発におこなわれた観測によって、予想に反して様々な分子が活発的に生成するが明らかになった。

星間分子雲を観測した場合に分子雲内に存在する分子や粒子が存在するために、背景にある天体からの光は分子雲を通過する場合に強度が小さくなって観測される。この光の減光度合は星間分子雲を観測する上での最も基本的な観測量である。減光とは星間分子雲内に存在する微粒子による光の散乱と吸収の成分から成る。波長 λ に対する減光度 $A(\lambda)$ は、波長における減光を受けた星の等級と減光を受けていない星の等級の差 $\Delta m(\lambda)$ を用いて以下のように表される。

$$A(\lambda) = \Delta m(\lambda) - 5 \log(d/d_0) \quad (1.1)$$

d, d_0 はそれぞれ減光を受けている星と減光を受けていない星までの距離であり、 $5 \log(d/d_0)$ は 2 つの星の距離の差を補正している。この減光を規格化するために V バンドと呼ばれる可視光波長 ($0.55 \mu\text{m}$) の観測との相対値 $A(\lambda)/A(V)$ を使う。図 1.1 は銀河系内の規格化された典型的な減光曲線を波長の逆数 (λ^{-1}) を横軸に取ったものである。図より可視光領域 ($1/\lambda \sim 1 - 3 \mu\text{m}^{-1}$) ではおおよそ λ^{-1} に比例して増加している。これは分子雲内に可視光と同程度の大きさ (約 $0.1 \mu\text{m}$) の微粒子が存在していることを表す。このような星間分子雲内に存在する微粒子は星間塵と呼ばれている。後の 1.6 節で説明するようにこの星間塵を覆う氷表面において様々な分子が生成している。

減光曲線には $1/\lambda = 4.6 \mu\text{m}^{-1}$ に特徴的なこぶが見られる、これは現在までのところ炭素系の星間微粒子によるものと推定される。

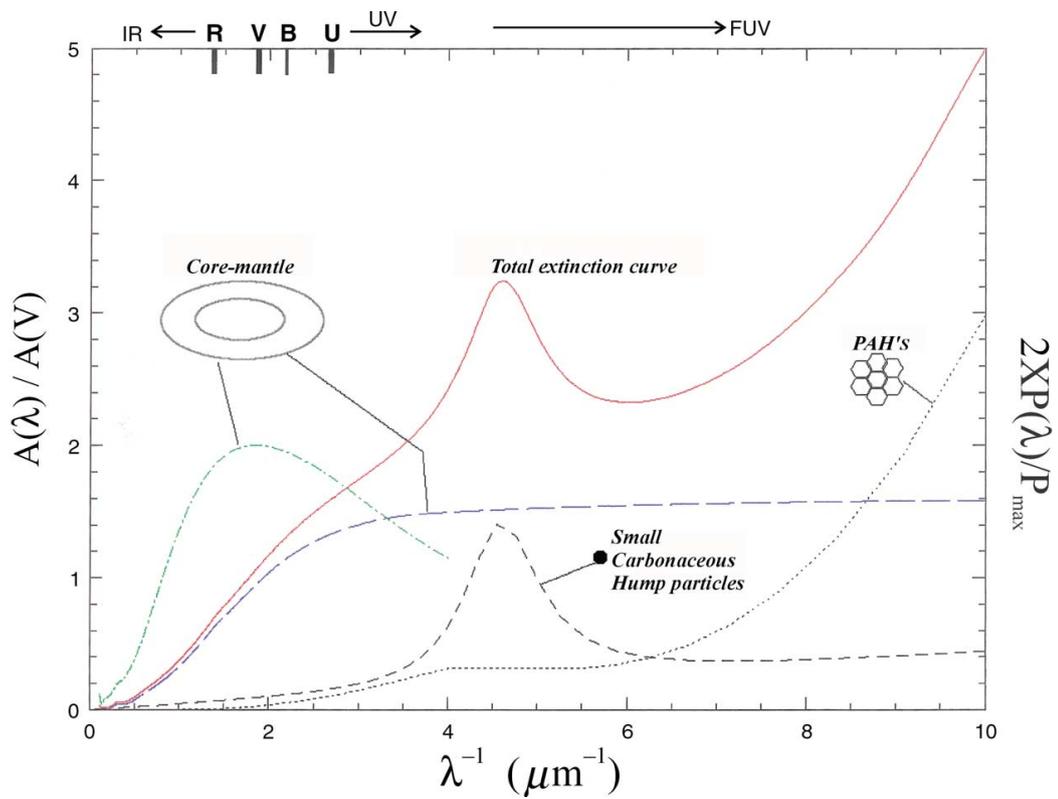


図 1.1: 銀河系内の典型的な減光曲線。縦軸は可視光波長 ($0.55 \mu\text{m}$) による観測によって規格化された減光度合であり、横軸は波長の逆数 (λ^{-1}) をである。[5] より引用した。

表 1.1 は宇宙全体の元素組成比を表す宇宙存在度比の主要な成分を挙げた。超新星爆発の直後は表に挙げた原子が高速で散逸しているが、徐々に温度を下げていくことで揮発性の低い Mg や Si などの重い元素は凝縮していきクラスターを形成する。分子雲ではこれらのクラスターを反応場として H、C、N、O などの軽い元素が吸着・反応することで様々な分子が形成されていく。

表 1.1: 主要な元素の宇宙存在度。ただし、各値は水素で規格化している。[6] から引用した。

H	1
He	1×10^{-1}
D	2×10^{-5}
C	2×10^{-4}
N	7×10^{-5}
O	5×10^{-4}
Mg	3×10^{-5}
Si	2×10^{-5}
S	1×10^{-5}
Ca	2×10^{-6}
Ti	7×10^{-8}
Cr	3×10^{-7}
Fe	3×10^{-5}
Ni	1×10^{-6}

星間塵表面の具体的な組成は赤外線により観測される。図 1.2 は波長 $2.5 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ における観測スペクトラムである。図より CH_3OH や CH_4 などの様々な分子の吸収線が見られる。これらのスペクトルから求められた星間分子雲における気相ガスの成分の相対量を表 1.2 に挙げる。宇宙存在度で一番目と三番目に多い元素から生成される H_2O 分子は星間塵を覆い、星間分子雲における化学反応の場を提供する。表 1.2 に挙げた分子の生成を説明するために様々な実験・理論的研究がおこなわれた。のちの 1.2 節でも述べるが、表 1.2 に挙げた分子生成を気相過程で説明できるのは CO 分子のみで、他の分子は、最も豊富に存在する H_2 分子ですら気相過程は生成効率が悪く、観測から得られた存在量を説明できない [7]。図 1.2 のスペクトルの他の特徴として吸収帯が $3 \mu\text{m}$ と $10 \mu\text{m}$ にブロードな吸収帯が 2 つある。 $10 \mu\text{m}$ は Si-O などのシリコンの吸収を表しており、シリコンは星間塵の核を形成していると考えられている。 $3 \mu\text{m}$ は水分子の吸収を表しており、水分子は星間塵の周りを覆っていると考えられている。星間塵を覆う氷表面の詳細を述べるために、図 1.2 の波長 $2.8 \mu\text{m}$ から $3.8 \mu\text{m}$ までを拡大し、実験室において模擬的に作成した氷のスペクトルと比較したものを図 1.3 に載せる。図 1.3 b における実験室で作成された結晶氷は $3.2 \mu\text{m}$ に鋭いピークをもち、その前後に 2 つのショルダーが見られる。一方、図 1.3 a ではそのような鋭いピークもショルダーも観測されないため、星間塵を覆う氷はアモルファス構造であると考えられる。

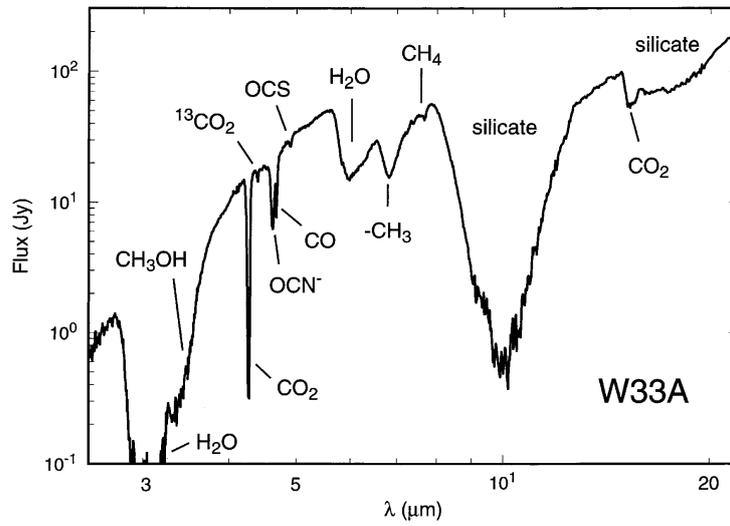


図 1.2: 星間塵の観測スペクトラム。[5] より引用した。

表 1.2: 星間分子雲の気相の構成分子。ただし、各値は H_2 分子で規格化している。[6] から引用した。

H_2	1
CO	8×10^{-5}
O_2	$< 3 \times 10^{-6}$
OH	3×10^{-7}
H_2O	$< 7 \times 10^{-8}$
C_2	5×10^{-8}
CN	3×10^{-8}
CH	2×10^{-8}
C_4H	2×10^{-8}
NH_3	2×10^{-8}
H_2CO	2×10^{-8}
CS	1×10^{-8}
SO	5×10^{-9}
CH_3OH	2×10^{-9}
HCOOH	$< 2 \times 10^{-10}$

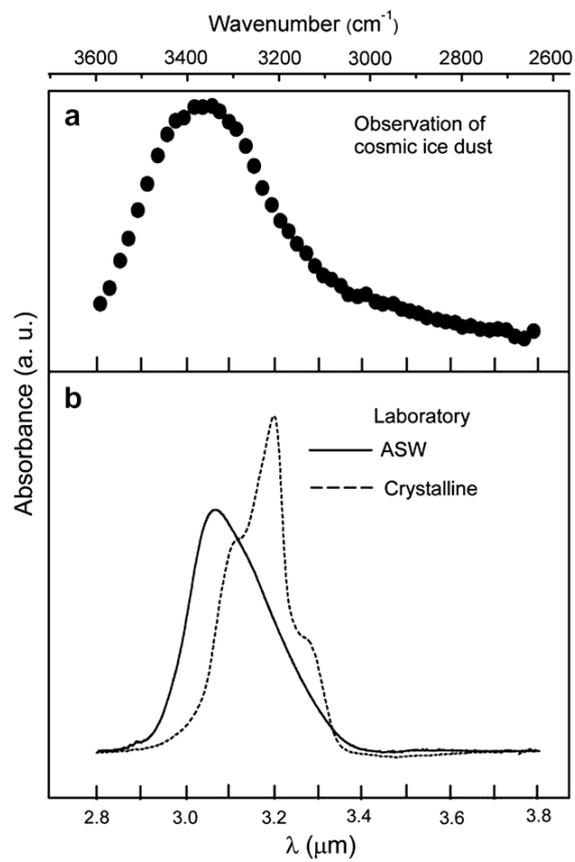


図 1.3: 観測から得られた赤外線吸収スペクトル (a) 実験から得られたアモルファス (実線) と結晶氷 (点線) の赤外線吸収スペクトル (b)。[8] より引用した。

1.2 CO 分子の気相での生成過程

H_2 分子に次いで豊富に存在する CO 分子は以下のような気相反応で説明される。その生成過程はイオン化エネルギーの比較的小さい C 原子が宇宙線 (cosmic ray) などによりイオン化されることから始まる [9]。



続いて C^+ と H 原子の radiative association 反応により、 CH^+ が生成、続いて O 原子との反応により CO 分子を生成する。



このようにして CO 分子は気相過程によりその存在量を説明できるが、他の分子、例えば最も豊富に存在する H_2 分子の気相における生成は、単純な基底状態同士 (1S) では光放出過程が禁制遷移なので生成効率が悪い。片方の水素原子が電子励起 (2P) していれば、光放出は許容遷移になるが、温度が低い分子雲において水素原子が電子励起することはまずない。そのため、 H_2CO や CH_3OH などの多くの分子は星間塵を覆う氷表面において生成すると考えられる [8]。

1.3 氷の種類

氷表面の反応を議論する準備として、この節では氷の一般的な説明を述べる。氷は 1 個の水分子に対して 4 つの水分子が水素結合により繋がった非常に単純な構造であるが、温度や圧力により、図 1.4 に示したように、様々な結晶構造を与えることが知られている [10]。

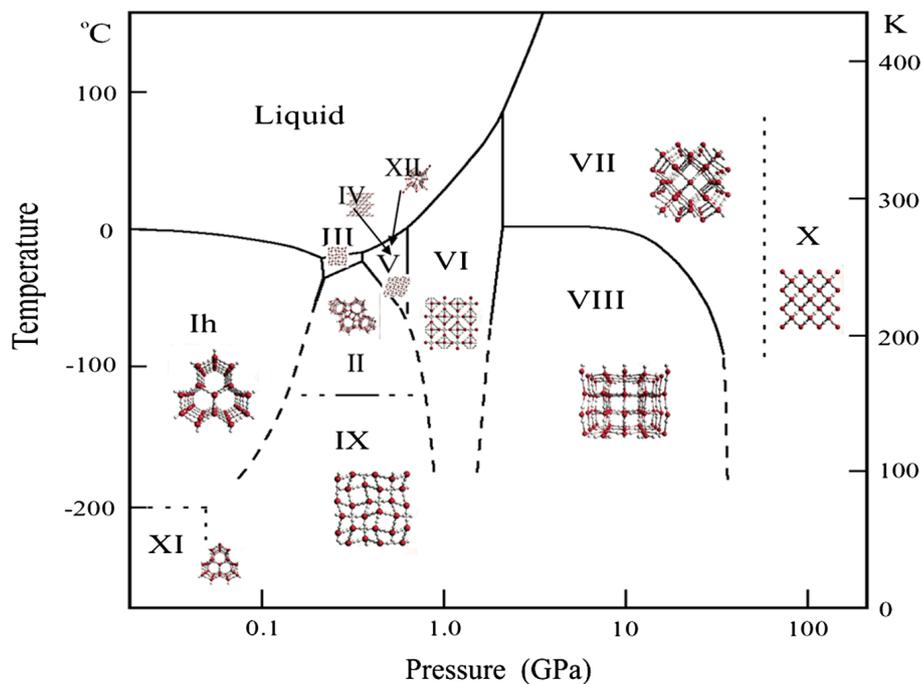


図 1.4: H_2O の温度-圧力相図。実線は安定相境界線、点線は外挿または予想線を表す。[10] より引用した。

この中でもっとも私たちに身近に感じる結晶は ice Ih であろう。6 回対称構造をもつ結晶で地球上の常温・常圧で安定的に存在する結晶であり、密度は約 0.92 g cm^{-3} である [11]。地上に降る雪や極地の氷河・氷床は全てこの ice Ih である。水素結合により繋がった 3 つの水分子の酸素原子 (O-O-O) の角度は 109.47° である。圧力の増加とともに O-O-O 角度はより密度が小さくなるように再配置され、ice II ではこの角度が 80° から 129° までの幅をとる。

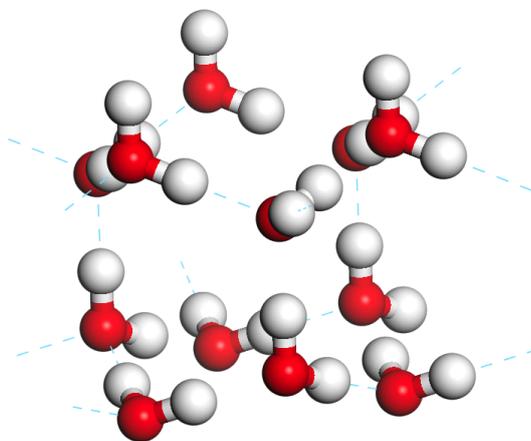


図 1.5: ice Ih の結晶構造。

ice Ih は酸素原子の配置のみを考慮した構造であり、水素原子の向きは残されている。ice Ih の温度を下げ、72 K を下回ると (D_2O では 76 K) 水素原子の向きも規則正しく配列された、ice XI が出現する [12, 13]。しかし、低温下では水素原子の動きは緩慢になり、相転移以下の温度では実験室スケールで水素原子はほとんど緩和しない。そこで実際の実験では実験室では水酸化カリウムなどの不純物を添加する [12, 13]。水酸化カリウムが添加されることにより、図 1.5 で示したような、1 つの水分子に 4 配位した水素結合に欠陥が生じ、水素原子の再配向が容易になる。 H_2O の相図 (図 1.4) より 10 K 程度である分子雲において、熱力学的には ice iX は安定に存在できるため、分子雲における存在も提案されているが、実際に ice XI の観測が報告された例はない。

図 1.3 より実際に星間分子雲に存在する氷の主成分はアモルファス氷であると考えられる。アモルファス氷とは短距離的に図 1.5 で示したような 1 つの水分子に 4 つの水分子が配位し、結晶と同様の秩序をもつが、長距離的には秩序を持たない構造をした固体である。以上のように定義自体は単純だがアモルファス氷にも複数の種類が存在し、いまだに未解明の部分が多い固体である。アモルファス氷は密度が約 1.1 g cm^{-3} の高密度アモルファス氷と約 0.94 g cm^{-3} の低密度アモルファス氷の 2 種類に大別される [14]。アモルファス氷に作成方法は水蒸気を低温基板に蒸着させる気相蒸着法 [15]、水滴を低温に冷やした物体に滴らせることで急冷する急冷法 [16]、ice Ih を高圧を印加する高圧法 [17] などがある。実験室においては簡便である蒸着法がよく使われるが、生成するアモルファス氷は蒸着させる基板温度 [8] や蒸着速度 [18]、さらには照射する水蒸気の蒸着角度によっても様々なアモルファス氷が生成することが知られており、それらを詳細に述べることは本論文の範囲を超えるので、詳説は他誌に譲り [8]、物理的理解の容易な高圧法を述べる。結晶氷の加圧によりアモルファス氷が生成されることは Mishima により初めて発見された [17]。彼は 150 K 以下の低温に冷やした ice Ih に高圧を印加していくと 0.5 GPa を超えたところで高密度アモルファスに転移することを確認した。図 1.6 は ice Ih を加圧した場合の転移を表す相図である。Mishima は融解曲線 a を点線の曲線 b-c のように結晶氷の領域まで延長することでアモルファス氷生成のメカニズムを説明した。約 150 K 以上では圧力の印加とともに ice Ih は曲線 d を経て最安定構造である ice II や ice XI などの結晶氷への転移する。この転移速度は温度が低温になるほど遅くなる。もし、曲線 b-c のような“融解曲線”が存在し、水のように乱雑な構造をした準安定構造に転移すればアモルファス構造への転移が可能になると考

えらる [19]。上記のように作成された高密度アモルファス氷をを大気圧下 (0.1 MPa) で温度を上げていくと約 110 K で低密度アモルファス氷に一次相転移する [17]。その後の精力的な実験により作成されたアモルファス氷の相図を図 1.7 に載せる。

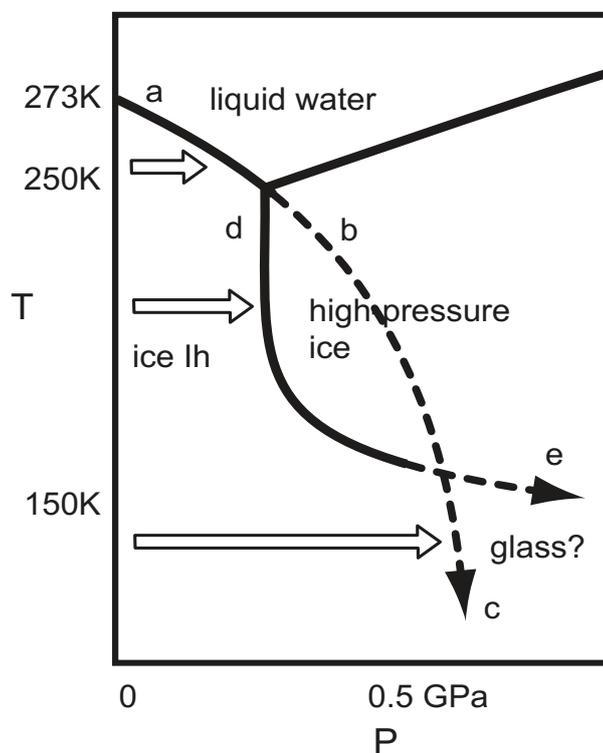


図 1.6: ice Ih からアモルファス氷の転移を表す図。[19] よ引用した。

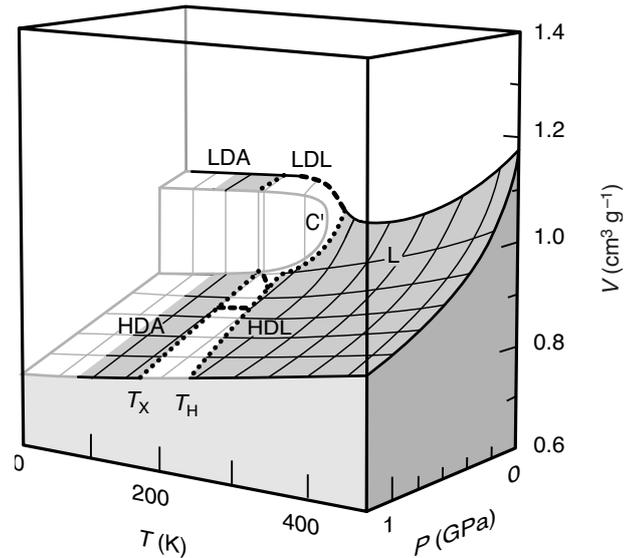


図 1.7: 高密度アモルファス氷 (HDA) と低密度アモルファス氷 (LDA) の相図。[20] より引用した。灰色領域は実験により存在が確認されているものである。白領域の高密度水 (HDL) と低密度水 (LDL) は理論的には存在が予想されているが、実験的には未確認のため、実験・理論計算の両面から積極的に調べられている。

1.4 CO 分子の特徴

CO 分子の双極子モーメントは O 原子の電気陰性度が C 原子よりも大きいにも関わらず、C 原子が負に分極するという直感に反した分子であり、物理的に興味深い分子であるため、 $H + CO$ 反応を議論する前に CO 分子の特徴を概観する。

B3LYP/6-31G(d) の精度で筆者の計算よれば CO 分子の Mulliken 電荷は C 原子が 0.17、O 原子が -0.17 になっているが、双極子モーメントは約 0.06 D で C 原子が負に分極している。実験における双極子モーメントは約 0.11 D と計算よりも大きい値をもつが C 原子が負に分極することは変わらない [21]。このように CO 分子は O 原子の方に電子が多く帰属しているにも関わらず、C 原子が負に分極するという奇妙な物性を表す。これを説明するために、まずは CO 分子の電子密度の 2 階微分 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ を見る。

図 1.8 は CO 分子の電子密度の 2 階微分 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ である。図より O 原子周りの電子密度はほぼ球対称に分布しているのに対して、C 原子周りは偏った分布をしており、分子の外側にまで広がった分布をしていることに気づく。この広がりのために CO 分子の双極子モーメントは C 原子が負に分極する。この電子密度の広がりを説明するために、CO 分子の分子軌道を計算したものを図 1.9、及び各分子軌道の双極子モーメントを表 1.3 に載せる。

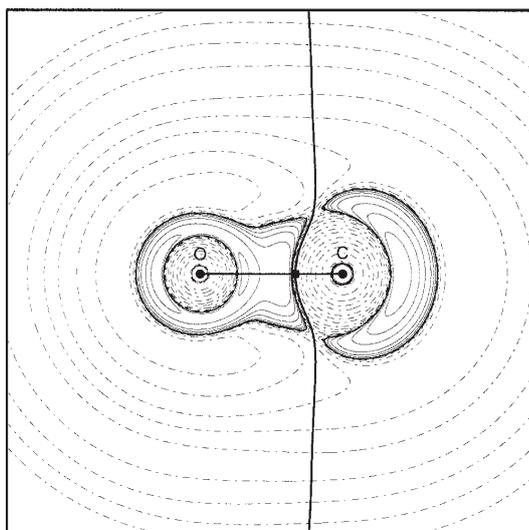


図 1.8: B3LYP/6-31G(d) の計算によって得られた CO 分子の電子密度の 2 回微分。実線は電子密度が集中している領域 ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$)、点線は電子密度が減少している領域 ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$)。[22] から引用した。

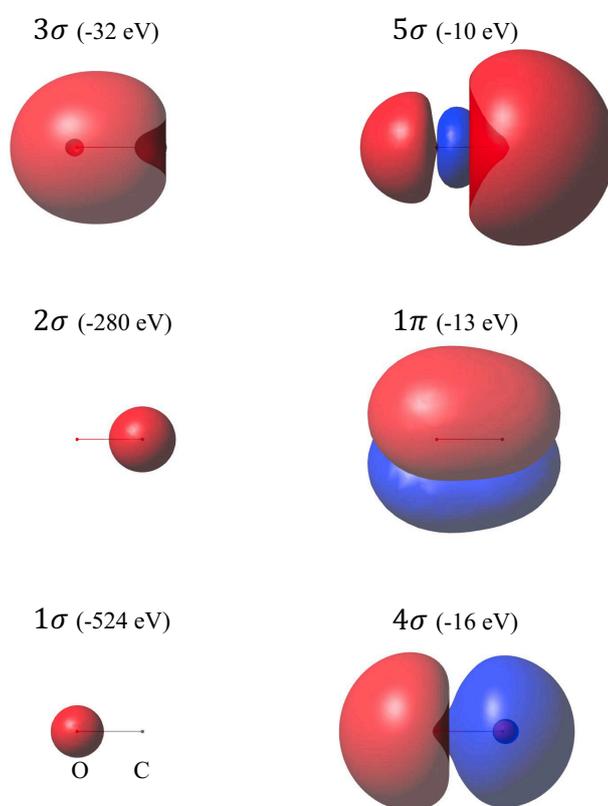


図 1.9: B3LYP/6-31G(d) の計算によって求めた CO 分子の分子軌道。等値面は全て 0.02 であり、分子軌道記号横のカッコ内の数字は各軌道のエネルギーを表す。

表 1.3: BP86/6-311++G(3df, 3pd) の計算によって得られた各分子軌道の双極子モーメントの大きさ (D)。原子からの正の電荷の寄与を各軌道に対して平均的に取り込んだ。双極子モーメントの符号は O 原子が正に分極した場合を正にとった。[22] より引用した。

Orbital	双極子モーメント
MO 1 σ	-4.67
MO 2 σ	6.23
MO 3 σ	-1.57
MO 4 σ	-4.52
MO 1 π	-1.75
MO 5 σ (HOMO)	8.21
Total	0.18 (Exp. 0.11)

表 1.3 の 1σ 及び 2σ の値が大きいのは、電子密度がそれぞれ O 原子、C 原子の内殻電子が局在しているためである。この 2 つの分子軌道以外に大きな双極子モーメントを有しているのが、最高被占軌道 (HOMO) である 7σ 軌道である。図 1.9 を見ると HOMO 軌道は C 原子の外側に大きく広がっていることがわかる。これは 1σ 、 3σ 軌道が O 原子に局在しているために、それと直交する HOMO が外側に追いやられたものと考えられる。この広がりのために HOMO 軌道は C 原子が負に分極した大きな双極子モーメントをもち、分子全体も C 原子が負に分極させている。

1.5 水分子と CO の相互作用

前節で述べた特徴的な分子である CO 分子と水分子との相互作用について説明する。水分子と CO は図 1.10 に載せるように、水分子の H 原子と CO 分子の C 原子が結合した構造が最安定である。

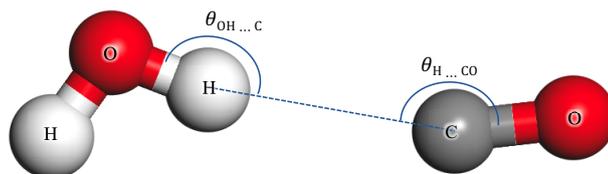


図 1.10: 水分子と CO の安定構造。

表 1.4: 安定構造の各値。実験値は [23] を参照、計算値は MP2/6-311++G(3d,3p) の精度による値 [24]。

構造	$R_{O\dots C}$ (Å)	$R_{H\dots C}$ (Å)	$R_{H\dots O}$ (Å)	θ_{HOH}	$\theta_{OH\dots C}$	$\theta_{H\dots CO}$
計算	3.3442	2.3826	0.9614	104.65°	168.45°	171.43°
実験	3.3622	2.41			168.7°	

水分子と CO 分子の相互作用の詳細の成分を調べるため、Vilela *et al.* は Multipole Expansion 法を用いて分析した [24]。この手法は 2 つの分子の静電ポテンシャルを多重極展開し、両分子の相互作用の成分を静電場同士の相互作用 E_{ele} 、静電場と誘起静電場相互作用 E_{ind} 、誘起静電場同士の相互作用 E_{dis} の 3 つに

分解する。表 1.5 は Multipole Expansion 法を用いて水分子と CO 分子の相互作用を分解した結果である。表より最も大きい割合をしめるものが静電場同士の相互作用であることがわかる。

表 1.5: 水分子と CO 分子の相互作用の各成分。単位は kcal/mol

成分	吸着エネルギー (割合)
E_{ele}	-0.715 (41.7%)
E_{ind}	-0.615 (35.9%)
E_{dis}	-0.384 (22.4%)
全体	-1.714

1.6 氷表面における H+CO の重要性

星間空間内は非常に低温・低温密度 ($10\text{ K} \sim 30\text{ K}$, $10^1 \sim 10^3\text{ cm}^{-3}$) であるため、気相においては原子・分子同士の衝突が起こりにくい上に、三体反応などにより反応熱を逃がすことが困難である。そのため、CO 分子などの一部の分子を除き、気相における分子生成は効率が悪い。一方、氷表面においては三次元を飛び交う気相に比べて二次元の表面は衝突確率が高い上に、反応熱を氷に散逸することができるため分子の生成効率は高い。実際に星間分子雲ではホルムアルデヒド (H_2CO) やエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、ジメチルエーテル (CH_3OCH_3) などの大きな分子が観測により見つっている [25]。図 1.11 は大きな有機分子生成のために提案された生成過程である。図よりエタノールやジメチルエーテルなどの有機分子生成には $\text{H} + \text{CO}$ が生成過程の出発点になっていることがわかる。以上より氷表面において効率的に HCO が生成されるか否かは有機物生成に重要な論点である。

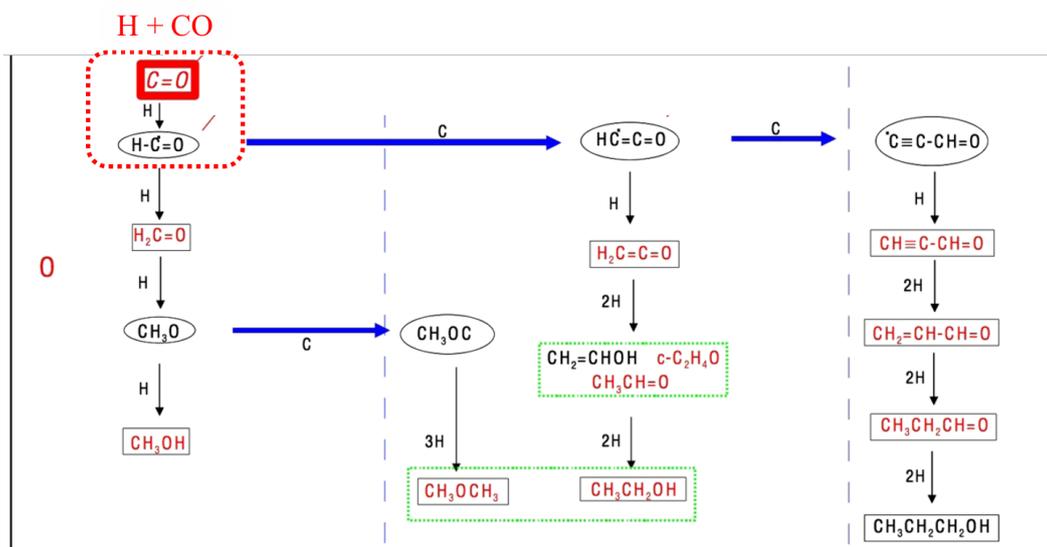


図 1.11: 提案された大きな有機分子生成過程。赤字で書かれている分子は観測によりすでに見つっているもの。[26] より一部改定して引用した。

1.7 過去の研究：氷表面における実験研究

氷表面における $\text{H} + \text{CO}$ はその重要性から実験研究において氷表面の温度依存性 [27] や組成依存性 [28]、同位体効果 [29] など多角的に調べられてきた。その中でも特徴的な結果の一つは氷表面における $\text{H} + \text{CO}$ 反応の氷表面構造に対する依存性である。Hidaka らは低温金属基板上に結晶氷 (Crystalline ice; CI), およびアモルファス氷 (Amorphous ice water; ASW) を作成し、その氷表面に CO 分子を蒸着した後に氷表面に H 原子を照射した [30]。氷表面の CO 分子は表面に入射した H 原子と以下のように逐次反応する。



Hidaka らは H 原子を照射しながら、赤外分光法で CO 分子および H_2CO 、 CH_3OH の密度の時間変化を測定した。得られた実験結果を図 1.12 に載せる。ちなみに反応式 (1.6) および (1.8) は活性化エネルギーを持たないラジカルの反応であり、速やかに進行するため、この実験において HCO 、 CH_3O の測定はできない。

$\text{H} + \text{CO}$ の反応速度は CO 分子の減少速度から算出できる。つまり反応速度が速ければ氷表面の CO 分子は速やかに H 原子と反応することでその密度はすぐに減少する。一方、反応速度が遅ければ表面の CO 分子はいつまでも滞在し続ける。図 1.12 の一番上の図より H 原子照射開始直後のアモルファス氷における CO 分子 (●) の減少速度は結晶氷のそれ (◇) に比べて急になっていることがわかる。また、 CO 分子の減少に伴い 2 つの生成物を足し合わせたもの (○ or ◆) が増加しているため、この CO 分子の減少は反応によるもので、 CO 分子が氷表面の外に弾き飛ばされている寄与は少ないと考えられる。より具体的な反応速度の評価を行うために、蒸着した CO 分子の初期量を $[\text{CO}]_0$ 、原子照射開始から t 秒後の CO 分子の量を $[\Delta\text{CO}]_t$ とすると、 t 秒後の規格化された CO 分子密度の減少量 $[\Delta\text{CO}]_t/[\text{CO}]_0$ は

$$\frac{[\Delta\text{CO}]_t}{[\text{CO}]_0} = -A\{\exp(-knt) - 1\} \quad (1.9)$$

と表せる。ここで、 A は飽和量で H 原子を無限時間照射した場合の CO 量の比率の極限を表す。 n は氷表面における H 原子数密度、 k は反応速度定数を表す。図 1.12 で得られた実験値を式 (1.9) でフィッティングすると各氷における有効反応速度定数が得られる。その結果、アモルファス氷における反応速度は結晶氷に比べて約 5 倍大きいことが明らかになった。

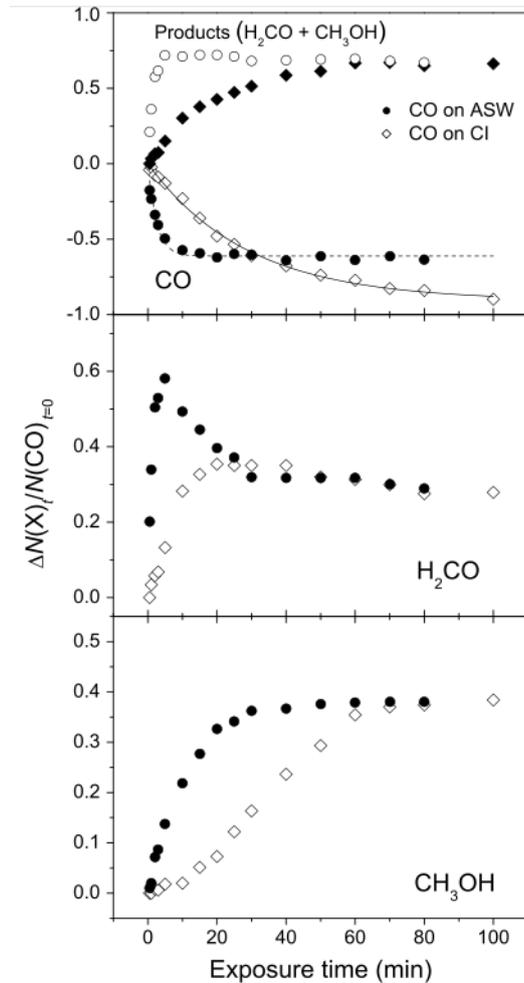


図 1.12: H 原子の照射時間に対する CO 分子量 (上)、および生成物である H₂CO (中央)、CH₃OH (下) の時間変化。縦軸は実験開始時の分子量で規格化されている。黒丸 (●) はアモルファス氷表面 (Amorphous ice water)、白ダイヤ (◇) は結晶氷 (Crystalline ice) 表面におけるデータであることを表す。一番上の図の白丸 (○) および黒ダイヤ (◆) それぞれアモルファス氷または結晶氷における 2 つの生成物 (H₂CO, CH₃OH) を足し合わせたものを表す。[30] より引用した。

1.8 過去の研究：気相における理論計算

化学反応における理論的考察の第一歩はポテンシャルエネルギー表面を調べることである。分子軌道 1σ に電子が2個占有した状態を $(1\sigma)^2$ などと表すと、基底状態の CO 分子は以下のような分子配置をする [31]。なお各分子軌道の形状は図 1.9 を参照のこと。

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$$

この時の CO 分子の電子状態は $^1\Sigma^+$ である。この状態を保ったまま分子軸方向から C 原子に H 原子が近づいた場合、H 原子の電子は 6σ 軌道に入り、全体として $^2\Sigma^+$ 状態をとる。しかし、この (6σ) 軌道は CH 結合の反結合性軌道であり、H 原子の接近とともに不安定化する。

CO 分子の第一励起状態 ($^3\Pi$) は最高被占軌道 (HOMO) である 5σ から最低空軌道 (LUMO) である 2π に電子が1つ励起し、以下のような電子配置をとる [31]。

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1(1\pi)^1$$

この状態に H 原子が近づけば、H 原子の電子は結合性軌道である 5σ に入り、HCO は安定化する。以上の描像を具体的に第一原理計算示したものが図 1.13 になる。図より反応に伴い基底状態と第一励起状態である $^2\Sigma^+$ 状態と $^2\Pi$ 状態が交差していることがわかる。この交差に H + CO は大きな活性化エネルギーをもつ。

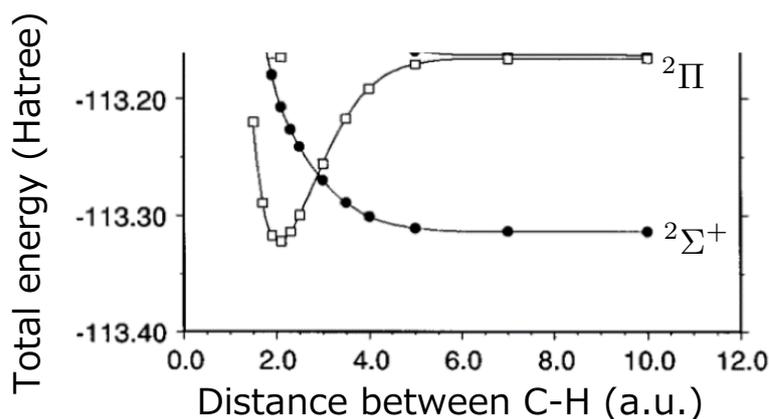


図 1.13: H + CO のポテンシャルエネルギー表面。横軸は CH 間の原子間距離であり、左側の反応前から右側の反応後を表す。[32] より一部抜粋した。

H + CO は星間分子雲内の化学反応に留まらず、炭素系の燃焼過程における重要な中間体であるため、正確な活性化エネルギーを求めるため過去に様々な手法により活性化エネルギーが求められてきた。表 1.6 は過去の理論計算における活性化エネルギーである。表より活性化エネルギーはおおよそ 180 meV 前後であることがわかる。しかし、これら研究は気相反応を仮定しており、反応場である氷表面の寄与は考えられていなかった。

表 1.6: 過去の気相における H + CO 反応の理論計算のまとめ。 E_{ac} 、 E_{ac}^{ZPE} はそれぞれゼロ点エネルギーの寄与を考慮していない場合と考慮した場合の活性化エネルギー (meV) を表す。引用はそれぞれ a : [32]、 b : [33]、 c : [34] より。

研究者	手法	E_{ac}	E_{ac}^{ZPE}
Werner (1995) ^a	CASSCF	171.0	
Woon (1996) ^b	MRCI+Q	158.3	176.5
	RCCSD(T)	155.7	180.0
Peters <i>et al.</i> (2013) ^c	CASSCF	176.9	196.9

1.9 過去の研究：水クラスター表面における理論計算

反応場である氷表面を考慮した理論計算は Woon によって初めておこなわれた [35]。Woon は気相と水分子が 1 個の場合は構造最適化とエネルギー計算の両方を QCISD (Quadratic Configuration Interaction Singles and Doubles) 法で求めた。また、水分子が 2 個と 3 個の場合は MP2 法で構造最適化をおこなった後に、QCISD 法で活性化エネルギーを求めた。Woon が行った計算系の構造を図 1.14、および計算結果を表 1.7 に載せる。

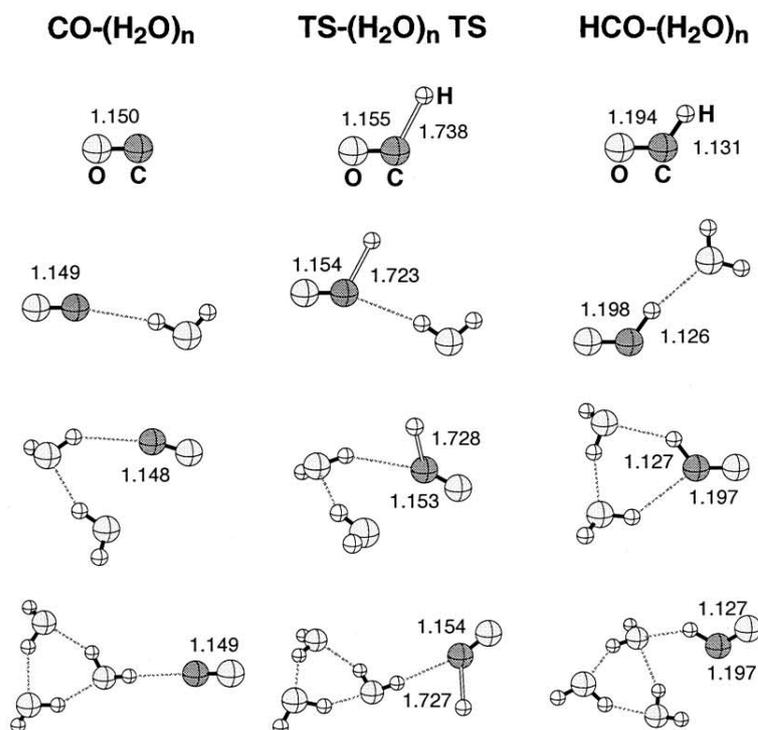


図 1.14: Woon (2002) により行われた計算系の構造。図内の数字は CO 間または CH 間の原子間距離を表す。[35] より引用した。

表 1.7 より気相の活性化エネルギーに比べて水分子が 1 個の場合は活性化エネルギー (E_{ac}) が増加し、水分子が 2、3 個の場合は E_{ac} が減少していることがわかる。しかし、Woon の計算は水クラスターに対して手法が一貫していないので、このような挙動が実際の現象を反映しているのか、単なる手法の違いによるものかは判断ができない。さらに大きな水クラスターとしては Rimola らにより水分子が 32 個までの活性化エネルギーの変化を密度汎関数法 (DFT) を用いて計算された [36]。

表 1.7: Woon による計算結果のまとめ。一行目の手法における QCISD*は構造最適化を MP2 法でおこない、QCISD の一点によりエネルギーを求めたことを表す。

手法	分子数	E_{ac} (meV)	変化
構造最適化 : QCISD	0(気相)	213.8	
エネルギー : QCISD	1	225.9	+12.1
構造最適化 : MP2	2	201.6	-12.1
エネルギー : QCISD	3	206.8	-6.9

Woon や Rimola の計算は水分子による H + CO の活性化エネルギー変化を明らかにしたが、計算対象は水クラスターに留まっており、実験で得られるような氷構造依存性は調べられていない。氷表面を含めた計算を行う上で大きな障害となるのが、計算コストである。活性化エネルギーの計算は高精度の電子相関を取り入れる必要があるため、計算対象の原子数に対して計算コストが指数関数的に増加する。

1.10 本研究の目的

高精度な第一原理計算の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、氷表面のような大きい系の計算は現代の高性能のコンピューターを持ってしても困難である。そこで本研究は最初に水クラスターにおける H + CO 反応の活性化エネルギー変化のメカニズムを解明し、得られたメカニズムから氷表面の化学反応を調べる指標を探す。1.8 節「過去の研究:気相における理論計算」で述べたように H + CO は反応の途中で電子状態が交差することで大きな活性化エネルギーをもつ。そこで、もし水分子によりポテンシャルエネルギー表面が移動すれば、活性化エネルギーの高さに対応する 2 つの電子状態の交点のみだけではなく、反応前の励起エネルギーも変化すると考えられる (図 1.15 参照)。遷移状態を探すために多数の一点計算や振動計算が必要な活性化エネルギーの導出に比べて、励起エネルギーの導出は一度の計算で済むため、氷表面において十分実行可能な物理量と考えられる。

本研究では数個の水分子から成るクラスター表面における H + CO 反応の活性化エネルギーと励起エネルギーを導出して、水分子によりこの 2 つの物理量の変化の関係を明らかにする。得られた関係から模擬的に作成した氷表面における CO の励起エネルギーを計算し、結晶氷とアモルファス氷場での CO と H の反応性を議論することを目的とする。

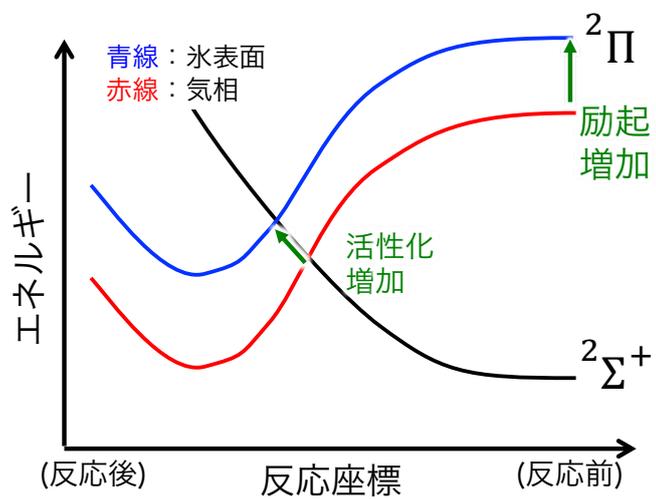


図 1.15: 本研究の概念図

第2章 理論・計算手法

本研究では電子状態に関する計算は全て Gaussian 09[37] を用いた。水クラスター、氷表面における CO の吸着、および H + CO の活性化エネルギーは ONIOM 法 [38, 39]、また吸着した CO の励起エネルギーは SAC-CI (Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction) 法を用いて計算をおこなった。反応の氷表面構造依存性を調べるために、強誘電体 ice XI、反強誘電体 ice XI、アモルファス氷の3種類の氷を準備した。強誘電体、反強誘電体 ice XI は周期的境界条件を加えたうえで、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) に基づく方法で構造を決めた。アモルファス氷は Materials Studio の Forcite を用いた [40, 41, 42]。古典的動力学計算により水分子の大まかに配置した後に DFT により構造を最適化した。

2.1 Hartree-Fock 法

Hartree-Fock 法は今では理論計算に使われることはほとんどないが、配置間相互作用法や摂動法は Hartree-Fock 法から得られる波動関数を参照行列式として用い、これらの手法の基本となるので、ここではまず Hartree-Fock 法について説明する。

軌道 ϕ_q に対する生成・消滅演算子をそれぞれ c_q^\dagger 、 c_q で表すと多電子ハミルトニアンは以下ようになる。

$$H = \sum_{pq} \langle p|h|q \rangle c_p^\dagger c_q + \sum_{pqrs} \frac{1}{2} \langle pq|v|rs \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r \quad (2.1)$$

ここで h 、 v は以下の 1 電子、2 電子の演算子である。

$$h(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad (2.2)$$

$$v(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

ここで $e = \hbar = m = 1$ の Hartree の原子単位系を用いる。また、

$$\langle p|h|q \rangle = \langle \phi_p|h|\phi_q \rangle \quad (2.4)$$

$$\langle pq|v|rs \rangle = \langle \phi_p \phi_q|v|\phi_r \phi_s \rangle \quad (2.5)$$

などのように、ブラケット内の波動関数を表す ϕ などの記号は、自明の場合は省略して、添字のみで表す。

式 (2.1) を解くことを困難にしているのは右辺第二項の 2 電子ハミルトニアンの存在である。そこで、Hartree-Fock 法では平均場近似を導入することで、この 2 電子ハミルトニアンを 1 電子ハミルトニアンに落とし込むことで問題を解決する。

ある Slater 行列式 $|\Phi_M\rangle$ を用いて縮約密度行列の成分を

$$\langle c_q^\dagger c_s \rangle = \langle \Phi_M|c_q^\dagger c_s|\Phi_M \rangle \quad (2.6)$$

と定義し、これを用いることで2電子ハミルトニアン ($H^{(2)}$) を書き換える。

$$\begin{aligned}
 H^{(2)} &= \sum_{pqrs} \frac{1}{2} \langle pq|v|rs \rangle c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r \Rightarrow \\
 H_M^{(2)} &= \sum_{pqrs} \frac{1}{2} \langle pq|v|rs \rangle (c_p^\dagger c_r \langle c_q^\dagger c_s \rangle + \langle c_p^\dagger c_r \rangle c_q^\dagger c_s) \\
 &= \sum_{pqrs} \langle pq|v|rs \rangle c_p^\dagger c_r \langle c_q^\dagger c_s \rangle
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

ここで添え字の M は平均場近似 (mean-field approximation) の意味である。式 (2.7) はハートリー近似と呼ばれるものである、この式には多電子状態の反対称性が考慮されていない。そこで2電子相互作用の生成消滅演算子を以下のように修正する。

$$c_p^\dagger c_q^\dagger c_s c_r \Rightarrow \langle c_p^\dagger c_r \rangle c_q^\dagger c_s + \langle c_q^\dagger c_s \rangle c_p^\dagger c_r - \langle c_p^\dagger c_s \rangle c_q^\dagger c_r - \langle c_q^\dagger c_r \rangle c_p^\dagger c_s \tag{2.8}$$

これを用いると2電子ハミルトニアンは

$$H_M^{(2)} = \sum_{pqrs} \langle pq||rs \rangle c_p^\dagger c_r \langle c_q^\dagger c_s \rangle \tag{2.9}$$

$$\langle pq||rs \rangle = \langle pq|v|rs \rangle - \langle pq|v|sr \rangle \tag{2.10}$$

となる。これより多電子ハミルトニアンは

$$H_M = \sum_{pq} \langle p|f|q \rangle c_p^\dagger c_q \tag{2.11}$$

$$\langle p|f|q \rangle = \langle p|h|q \rangle + \sum_{rs} \langle pr||qs \rangle \langle c_r^\dagger c_s \rangle \tag{2.12}$$

となる。次にあるユニタリー変換により式 (2.11) の平均場ハミルトニアンを対角化に座標系を変換 ($|q\rangle \rightarrow |q'\rangle$) すれば

$$|\Phi_{q'}\rangle = c_{q'_1}^\dagger c_{q'_2}^\dagger \cdots c_{q'_N}^\dagger |0\rangle \tag{2.13}$$

$$H_M |\Phi_{q'}\rangle = \left(\sum \epsilon_{q'} \right) |\Phi_{q'}\rangle \tag{2.14}$$

と単純な固有値問題に帰着する。しかし、式 (2.11) の平均場ハミルトニアンの成分は電子の詰まり方に依存するので、式 (2.13) の固有値の小さいものから順に詰めていき、新しい波動関数で再度、式 (2.11) から式 (2.13) を固有値や固有関数が収束するまで繰り返す。ちなみに電子を軌道エネルギーが小さい順に詰めていく方法は aufbau 原理などと呼ばれるが、原子間距離が長い構造やラジカル性などの不安定な分子では必ずしもこの詰め方で基底状態を得られるとは限らない。この場合は Hartree-Fock 法は通常の手順では原理的に収束しない。

2.2 Configuration Interaction 法

本節以降では軌道 ϕ_q が占有軌道の場合には添字 q に i, j を用い、非占有軌道には添字に a, b を用いる。平均場ハミルトニアン (式 2.11) と厳密な多電子ハミルトニアン (式 2.1) を比較した場合に Hartree-Fock 法には $\langle ab|v|ij \rangle$ などの2電子励起の寄与が含まれていない。そこでより厳密な計算には電子励起による寄与を考える必要がある。Hartree-Fock 法から得られた Slater 行列式に電子励起した Slater 行列式を加えていき、高い計算精度を得る手法が Configuration Interaction (CI) 法である。もし選択した軌道が完全である場合には、"Slater 行列式の全体は、全ての N 電子波動関数の張る線型空間の完全な基底になる" という

定理が存在するために、電子励起によって得られる全ての Slater 行列式を加える (Full CI 法) ことは電子相関を厳密に取り込めることが知られている。

Hartree-Fock 法から得られた波動関数 $|\Phi_{\text{HF}}\rangle$ に、占有軌道に対する消滅演算子 c_i 、非占有軌道に対する生成演算子 c_a^\dagger を作用させることで以下のように電子励起した波動関数を加えていき、求める波動関数 $|\Phi_{\text{CI}}\rangle$ を構築する。なお、本論文では占有状態は i, j, k 、非占有状態は a, b, c と添字をつける。

$$|\Phi_{\text{CI}}\rangle = \left(\sum_{ai} t_i^a c_a^\dagger c_i + \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} c_a^\dagger c_b^\dagger c_i c_j + \frac{1}{(3!)^2} \sum_{abcijk} t_{ijk}^{abc} c_a^\dagger c_b^\dagger c_c^\dagger c_k c_j c_i \cdots \right) |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.15)$$

ここで t_i^a , t_{ij}^{ab} ($t_i^a, t_{ij}^{ab} \in \mathbb{R}$) 等はクラスター振幅と呼ばれ、以下のように反対称化されている。

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ji}^{ab} = -t_{ij}^{ba} = t_{ji}^{ba} \quad (2.16)$$

このクラスター振幅さえ求めれば、CI 法が解かれたことになる。解法としては、期待値

$$E = \frac{\langle \Phi_{\text{CI}} | H | \Phi_{\text{CI}} \rangle}{\langle \Phi_{\text{CI}} | \Phi_{\text{CI}} \rangle} \quad (2.17)$$

を変分法によって解くことも可能であるが、CI 法の場合は

$$|S\rangle = \left(\sum_{ai} t_i^a c_a^\dagger c_i \right) |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.18)$$

$$|D\rangle = \left(\frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} c_a^\dagger c_b^\dagger c_i c_j \right) |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.19)$$

$$\dots \quad (2.20)$$

と置くと、行列

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_{\text{HF}} | H | \Phi_{\text{HF}} \rangle & 0 & \langle \Phi_{\text{HF}} | H | S \rangle & \cdots \\ & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \cdots \\ & & \langle D | H | D \rangle & \cdots \\ & & & \cdots \end{pmatrix}$$

を対角化することで固有値問題を解くのが一般的である。

2.3 Coupled Cluster 法

Full CI 法は厳密な電子相関を取ることが知られている手法ではあるが、計算コストが非常に大きいので、計算を実行できるものは数個の原子からなる分子に限られてしまい、実用的な手法ではない。また、途中で打ち切った CI 法は大きさの無矛盾性が成り立たないなどの問題がある。

これらの CI 法の問題点を克服するために、効率的に電子相関を取り込むために開発された手法が Coupled Cluster (CC) 法である。厳密な多電子ハミルトニアンと平均場ハミルトニアンとの差を

$$H_N = H - H_M \quad (2.21)$$

とし、そのエネルギー固有値の差

$$\Delta E = E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (2.22)$$

である電子相関エネルギーの導出を考える。励起演算子を以下のように分解する。

$$T = \sum_{ai} t_i^a c_a^\dagger c_i + \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} c_a^\dagger c_b^\dagger c_i c_j + \frac{1}{(3!)^2} \sum_{abcijk} t_{ijk}^{abc} c_a^\dagger c_b^\dagger c_c^\dagger c_k c_j c_i \cdots \quad (2.23)$$

Coupled Cluster 法ではこのクラスター振幅の値を決定することを目指す。実際の計算では式 (2.23) のクラスター展開を途中で打ち切ったものを用いる。以下では 2 電子励起で打ち切った CCSD (Coupled Cluster Singles and Doubles) を考える。

Hartree-Fock 法から得られた波動関数 ($|\Phi_{\text{HF}}\rangle$) に励起演算子を指数展開したものをかけ、式 (2.21) を作用させる。

$$H_N \exp(T) |\Phi_{\text{HF}}\rangle = \Delta E \exp(T) |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.24)$$

左から $\exp(-T)$ をかけて

$$\exp(-T) H_N \exp(T) |\Phi_{\text{HF}}\rangle = \Delta E |\Phi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.25)$$

ここで Hausdorff の公式より、

$$\exp(-T) H_N \exp(T) = H_N + [H_N, T] + \frac{1}{2!} [[H_N, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H_N, T], T], T] + \frac{1}{4!} [[[[H_N, T], T], T], T] \quad (2.26)$$

が成り立つ。ここでハミルトニアン H_N は 2 電子以上の作用素を含まないので、交換子は 4 つの項で打ち切ることができる。式 (2.25) の左から、 $\langle \Phi_{\text{HF}} |$ 、 $\langle \Phi_{\text{HF}} | c_i^\dagger c_a$ 、 $\langle \Phi_{\text{HF}} | c_j^\dagger c_i^\dagger c_a c_b$ 、を作用させるとそれぞれ

$$\langle \Phi_{\text{HF}} | \exp(-T) H \exp(T) | \Phi_{\text{HF}} \rangle = \Delta E \quad (2.27)$$

$$\langle \Phi_{\text{HF}} | c_i^\dagger c_a \exp(-T) H \exp(T) | \Phi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (2.28)$$

$$\langle \Phi_{\text{HF}} | c_i^\dagger c_j^\dagger c_a c_b \exp(-T) H \exp(T) | \Phi_{\text{HF}} \rangle = 0 \quad (2.29)$$

これらの式は例えば式 (2.27) ならば、

$$\Delta E = \frac{1}{4} \sum_{abij} \langle ij || ab \rangle (t_{ij}^{ab} + 2t_i^a t_j^b) \quad (2.30)$$

のようにクラスター振幅に関する連立方程式となる。あとは適当な初期値をクラスター振幅に代入して式 (2.28)、式 (2.29) が無撞着になるまで反復的に計算が繰り返される。

以上のように解かれた Coupled Cluster 法は電子相関を効率よく取り込むことが知られている。例えば 2、3 個の原子からなる小さな分子に対して、2 電子励起まで考慮した CCSD 法において Full CI 法から比較して約 90 % の電子相関を取り込むことができる [43]。

2.4 ONIOM 法

Coupled Cluster 法は電子相関を効率よく取り込むことができるが、それでも扱える原子数は十数個程度に限られてしまい、氷表面のような多数の分子を含む系の計算には向いていない。そこで本研究では水クラスター、および氷表面に吸着した CO 分子の構造や、H + CO の活性化エネルギーは ONIOM (Our own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular) 法を用いて計算する。ONIOM 法とは計算対象を計算の重要度に応じて異なる理論を適用することにより、大きな系の計算を可能にする手法である。計算の重要度が高く高精度の理論を適用する部分を便宜的に Model 系、重要度が劣る他の部分を含めた系全体を real 系と呼称する。real 系を低精度の手法で計算した場合の系の全エネルギーを $E(\text{low}, \text{real})$ などと表すと、ONIOM 法の全エネルギー (E_{total}) は以下ようになる。

$$E_{\text{total}} = E(\text{real}, \text{low}) + E(\text{model}, \text{high}) - E(\text{model}, \text{low}) \quad (2.31)$$

本研究では計算に直接寄与する H + CO は高精度な手法である CCSD 法、基底関数を Aug-cc-pVDZ を用い、水クラスターを含む全系を X3LYP 法、基底関数 6-31+G** で計算を行った (図 2.1 を参照)。X3LYP

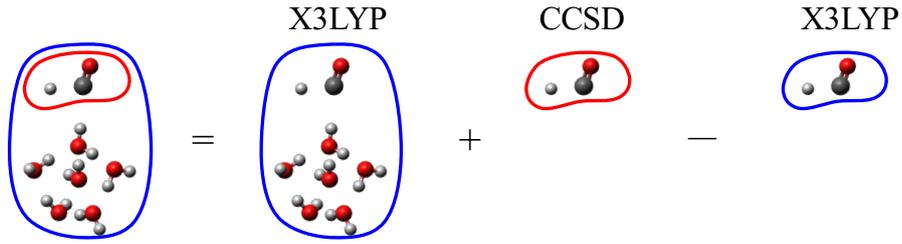


図 2.1: ONIOM 法の概念図

は交換汎関数に Hartree-Fock を van der Waals 力などの弱い力を正確に再現するように開発された汎関数であり、B3LYP などに比べて水クラスターを精度良く再現することが知られている [44]。

本研究では水クラスター表面における H + CO の構造最適化と活性化エネルギーおよび CO の励起エネルギーを ONIOM 法を用いて計算した。

2.5 SAC-CI 法

ONIOM 法で水クラスター、氷表面における CO 分子を構造最適化した後に、SAC-CI 法 [45, 46, 47] を用いて CO 分子の励起エネルギーを求めた。SAC - CI 法は CCSD 法で求めた基底波動関数 ($|\Phi_{CC}\rangle$) をもとに励起状態を計算する。まず以下の波動関数を作る。

$$|\Phi_K\rangle = \hat{P}T^1 |\Phi_{CC}\rangle \quad (2.32)$$

ここで

$$T^1 = \sum_{ai} t_i^a c_a^\dagger c_i \quad (2.33)$$

は 1 電子励起演算子、

$$\hat{P} = 1 - |\Phi_{CC}\rangle \langle \Phi_{CC}| \quad (2.34)$$

は $|\Phi_K\rangle$ を基底状態 ($|\Phi_{CC}\rangle$) と直交させるための射影演算子である。この時、 $|\Phi_K\rangle$ の線型結合によって作られる波動関数

$$|\Phi_{ex}\rangle = \sum_{d_K} d_K |\Phi_K\rangle, \quad (d_K \in \mathbb{R}) \quad (2.35)$$

は基底状態と直交し、励起状態である必要条件を満たす。続いて、変分法を用いて

$$E_{ex} = \frac{\langle \Phi_{ex} | H | \Phi_{ex} \rangle}{\langle \Phi_{ex} | \Phi_{ex} \rangle} \quad (2.36)$$

が最小値をとるように式 (2.35) の d_K を決めれば、得られた波動関数、固有エネルギーはそれぞれ第一励起状態、第一励起エネルギーになる。

2.6 密度汎関数理論

Hartree-Fock 法に代表されるような分子軌道法は波動関数に対するハミルトニアン演算子を考えていたが、密度汎関数理論 (DFT) は電子密度で表されたポテンシャル汎関数を用いて、電子系の電子状態計算を高速化することを基本コンセプトとしている。その解の一意性や汎関数の存在を保証する物理的裏付けは縮退していない電子状態に対する次の 2 つの定理からなる Hohenberg-Kohn 定理によってなされる [48]。

定理 1 定数ポテンシャルの不定性を除いて、外場ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ は基底状態の電子密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ のユニークな汎関数である。

定理 2 任意の電子密度について、常に基底状態の全エネルギーに関する変分原理が成り立つ。

Hohenberg-Kohn の定理は縮退のない基底状態に対するものであったが、後に Levy による制限つき探索法が提案され「非縮退系」という制限が解除された [49]。周期系の場合にはポテンシャルの原点を無限遠方のように定めることができないので、ポテンシャルの定数部分の不定性が残る。定理 1 ではこのような不定性を考慮している。

外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に対して多電子ハミルトニアン、また多電子ハミルトニアンに対して多電子波動関数は一意に決まるので、定理 1 は以下のように書き換えられる。

定理 1' 定数ポテンシャルの不定性をのぞいて、多電子ハミルトニアンは、基底状態電子密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ のユニークな汎関数である。同様に、多電子波動関数も基底状態電子密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ のユニークな汎関数である。

Hohenberg と Kohn は定理 1 を背理法により証明した [48](付録参照)。しかし、この証明には基底状態が縮退していないこと、つまり「任意の電子密度は波動関数と一対一に対応する」という Ψ 表現可能性と呼ばれる仮定が必要になる。この仮定を取り払うことに成功したのが、先にも挙げた Levy による制限つき探索法である [49]。

定理 2 は通常量子力学で示される、波動関数に対する全エネルギーの変分原理の密度に対する自然な拡張である。より簡便に書けば以下ようになる

定理 2' 密度に対する全エネルギー汎関数 $E[\rho]$ は基底状態の密度 ρ_0 の時に最小値を与える。つまり任意の密度 ρ に対して、常に $E[\rho_0] \leq E[\rho]$ が成り立つ。

この定理は定理 1 と波動関数に対する変分法により証明された。定理 2 で述べたような任意の電子密度 ρ に関して対応する波動関数が一意に決まることは述べていない。

ある電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を与える多電子波動関数 Ψ_ρ に対して求めるべき全エネルギーは以下のように書ける。

$$E = \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle + \int d^3r V_{\text{ext}} \rho(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

ここで右辺第一項をある電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を与える Ψ_ρ の集合に対する最小値を先に求めるのが Levy の提案した制限つき探索法である。つまり、次のような ρ の汎関数 F を定義する。

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.38)$$

このようにすると Ψ 表現可能でない密度 ρ に対しても汎関数 $F[\rho]$ が一意に定義でき、

$$E = F[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}} \rho(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

となる。定理 2 は、電子密度で表したハミルトニアン演算子が必ずエネルギー最小となる解をもつ変分原理を保証する。これは第 1 定理と波動関数に対する変分原理が成り立つことを仮定し証明された。ただし、この証明には N 表現可能性が仮定されている。 N 表現可能性とは電子密度があらゆる空間で常にゼロ以上であり、電子密度の総和が電子数 N になる。かつ、電子密度の平方根の勾配の 2 乗 ($|\nabla \rho^{1/2}|^2$) の空間積分が有限であることである。 N 表現可能な変数であるハミルトニアン演算子で表されていないならば、変分原理は成り立たない。実際の計算では N 表現可能である Slater 行列式を計算に用いるため、これが問題になることはほとんどない。

多電子波動関数は基底状態の多電子ハミルトニアンと一対一に対応する。また多電子波動関数が電子密度を一意的に決定することは自明である。しかし、基底状態が縮退していない場合を除いて電子密度が多電子波動関数を一意的に決めることはできないことは上述の通りである。この問題は v 表現可能性に関する問題であり、上述のように Levy(1979) の制限つき探索法により解決されている。

実は密度汎関数法の考え自体は古くからあり、1927 年には Tohmas により均一電子ガスで近似した電子ガスにより以下のような運動汎関数 T_{TF} が考えられていた [50]。

$$\begin{aligned} T_{TF} &= C_F \int d^3\mathbf{r} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \\ C_F &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \end{aligned} \quad (2.40)$$

その後も汎関数の改良は続けられたが [51]、実用に耐えるほどの精度を与えなかった。その原因の一つは式 (2.40) のように運動エネルギーまでも密度の汎関数として与えていることである。そこで、Kohn と Sham は運動エネルギーに Hartree-Fock 法と同様の独立電子近似の定式を利用しこの問題を解決した [52]。つまりある電子密度 ρ を与える N 電子波動関数 ϕ_i ($\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|$) に対して、運動エネルギーを以下のように求める。

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.41)$$

これを用いると全エネルギーは

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_{KS}[\rho] + V[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \\ V[\rho] &= - \sum_{A=1}^M Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \\ J[\rho] &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ E_{XC} &= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.42)$$

と表される。ここでは簡単のためスピンの自由度は考えていない。 $V[\rho]$ 、 $J[\rho]$ 、 E_{XC} はそれぞれ核電子相互作用ポテンシャル、電子-電子相互作用ポテンシャル、交換相関汎関数である。 E_{XC} は電子密度のみに依存するという局所密度近似を用いて表現した。式 (2.42) に代入する密度 ρ を与える軌道 ϕ_i を求めるためには、式 (2.42) に変分法を適用することにより、

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{XC}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ v_{XC}(\mathbf{r}) &= \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.43)$$

が導かれる。 ϵ_{XC} 、 v_{XC} は交換相関汎関数と呼ばれており、これが Kohn-Sham 方程式と呼ばれているものである。

2.7 交換相関汎関数

交換相関汎関数は式 (2.43) において唯一近似されている部分で、こんにちでも続く DFT の開発はこの交換相関汎関数をいかに改良をするかに注がれている。交換相関汎関数はその種類に応じて数種類に分類される。

- ・局所密度近似 (LDA) : 電子密度 ρ のみで表現された汎関数。

- ・一般化勾配近似（GGA）：LDA を密度勾配 $\nabla\rho$ で補正した汎関数。
- ・混成汎関数：Hartree-Fock 交換積分を一定量混合した汎関数。

代表的な LDA の汎関数としては、一様電子ガスモデルに基づいて導出された以下の Slater 交換汎関数がある [51]。

$$E_x^{\text{Slater}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3r \rho^{4/3}(r) \quad (2.44)$$

下付き添字 x は交換 (exchange)、また後に出る下付き添字 c は相関 (correlation) を意味する。LDA は汎関数を電子密度のみで表した簡便な表式であるが、原子や分子などの電子密度の勾配が大きい系に対しては、交換エネルギーを 10 % 過小評価する傾向があることが知られている [53]。

LDA に基づく汎関数を改良するために、変数に電子密度の他に密度勾配 $\nabla\rho$ を含めた関数が GGA 交換汎関数である。一般に GGA 汎関数は直接 $\nabla\rho$ を取り込むのではなく、

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{(24\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} \quad (2.45)$$

という、無次元のパラメーター s を用いて、例えば GGA 交換汎関数 E_x^{GGA} なら

$$E_x^{\text{GGA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} F(s) \quad (2.46)$$

と表す。 $F(a)$ は GGA 交換汎関数を特徴づける関数であり、有名なものとしては、

$$F^{\text{B88}}(s) = \frac{1 + s \cdot a_2 \cdot \sinh^{-1}(s \cdot a_1) + a_3 \cdot s^2}{1 + s \cdot \sinh^{-1}(s \cdot a_1)} \quad (2.47)$$

$$F^{\text{PW91}}(s) = \frac{1 + s \cdot a_2 \sinh^{-1}(s \cdot a_1) + (a_3 + a_4 \cdot e^{-100s^2})s^2}{1 + s \cdot a_2 \sinh^{-1}(s \cdot a_1) + a_5 \cdot s^d} \quad (2.48)$$

などがある。ここで $A_x = -3/4(3/\pi)^{1/3}$ 、 $a_1 = (48\pi^2)^{1/3}$ 、 $a_2 = 6\beta a_1$ 、 $a_3 = -a_2^2/(2^{1/3}A_x)\beta$ 、 $a_4 = 10/81 - a_3$ 、 $a_5 = -a_1^4 10^{-6}/(2^{1/3}A_x)$ 、 $d = 4$ である。さらに Beck は Hartree-Fock による希ガスの交換エネルギーをフィッティングすることで $\beta = 0.0042$ を得た。しかし、純粋な LDA、GGA 汎関数は結合エネルギーを過大評価し、活性化エネルギーを過小評価する傾向があるなどの問題があることが知られていた [54]。この問題を解決するもっとも単純な方法は交換エネルギーを厳密な形式で与える Hartree-Fock 法から求めた交換エネルギー E_x^{HF} を既存の汎関数に混ぜることである。

もっとも有名な汎関数は Becke により考案された B3LYP であろう [55]。B3LYP は複数の汎関数を用いて、

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = a_0 E_x^{\text{HF}} + (1 - a_0) E_x^{\text{Slater}} + a_x E_x^{\text{B88}} + a_c E_c^{\text{VWN}} + (1 - a_c) E_c^{\text{LYP}} \quad (2.49)$$

と表現される。B3LYP は 3 つのパラメーター (a_0, a_x, a_c) を含んでおり、Becke は 56 個の分子の結合エネルギー、42 個の原子、分子のイオン化エネルギー、8 個の分子のプロトン親和力が実験に最も近くなるように、

$$a_0 = 0.20, a_x = 0.72, a_c = 0.19 \quad (2.50)$$

と決定した。しかし、B3LYP は分散力などの弱い相互作用を過小評価することが知られており、希ガス二量体を不安定と予想するなどの間違った結果を与える [56]。

van der Waals などの弱い相互作用を再現するように考案された汎関数が X3LYP である [56]。現代の DFT の知識によれば、Gaussian 型基底関数を用いて表された有限系の交換エネルギーは以下の式に収束することが示されている。

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} E_x(r) &= \frac{1}{2} \rho(r) U_c(r) \\ U_c(r) &= -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \end{aligned}$$

Xu らはこの極限条件を満たすように、2種類の交換汎関数、B88 交換汎関数 E_x^{B88} と PW91 交換汎関数 E_x^{PW91} を混ぜて、新しい交換汎関数 E_x^{X} を作った。

$$E_x^{\text{X}} = 1 + a_{x1}(E_x^{\text{B88}} - 1) + a_{x2}(E_x^{\text{PW91}} - 1) \quad (2.51)$$

ここで混成パラメーターは 10 個の原子の全エネルギー、16 個の原子のイオン化エネルギー、38 個の分子の結合エネルギーを再現するように $(a_{x1}, a_{x2}) = (0.722, 0.347)$ と調整された。この交換汎関数を用いて、X3LYP の汎関数は以下ようになる。

$$E_{\text{xc}}^{\text{X3LYP}} = a_0 E_x^{\text{HF}} + (1 - a_0) E_x^{\text{Slater}} + a_x E_x^{\text{X}} + a_c E_c^{\text{VWN}} + (1 - a_c) E_c^{\text{LYP}} \quad (2.52)$$

上式の 3 つのパラメーターは 18 個の原子の全エネルギー、イオン化エネルギー、電子親和力、および 2 個から 3 個の原子から成る 37 個の分子の結合エネルギーをよく再現するように以下のように決定された。

$$a_0 = 0.218, a_x = 0.709, a_c = 0.129 \quad (2.53)$$

X3LYP は水素結合などの弱い相互作用の再現に優れており、水クラスターの計算などの使われている [44]。本研究でも ONIOM 法における水クラスターを含めた全系の計算は X3LYP を用いた。

2.8 氷の作り方

本研究では氷の構造依存性を調べるために、強誘電体 ice XI、反強誘電体 ice XI、アモルファス氷の 3 種類の氷を用意した。この節では、氷の作り方を述べる。まず、強誘電体 ice XI と反強誘電体 ice XI は Hirsch *et al.* の氷モデルにのっとり [57]、単位格子を作成した。作成した強誘電体 ice XI と反強誘電体 ice XI の単位格子をパッケージソフト DMol³ [58, 59] により BLYP 汎関数、基底関数を double-numeric plus d-functions basis set (DND) を用いて、周期的境界条件の下で構造を最適化した。ONIOM 法では周期的境界条件を課せられないので、水分子数がそれぞれ 26、32、44 個から成る強誘電体 ice XI と反強誘電体 ice XI を作成し、クラスターサイズ依存性を調べた。後に示すように計算結果はクラスターサイズに依存しない。これは作成した氷が十分な大きさであることを示す。

アモルファス氷は universal force field の力場 [40, 41, 42] の分子動力学計算を用いてモデル化した。最初に単位格子に水分子を 20 個または 32 個詰めた後 300 K の等温条件で 20 ps で水分子を乱雑化した後、等エネルギー条件の下 300 K で 120 ps 放置した。続いて 90 K の等温条件で 15 ps で急冷した後、等エネルギー条件の下 90 K で 120 ps 放置した。この手順は過去に Al-Halabi *et al.* がアモルファス氷を作成した手順と同じもので [60]、急冷したアモルファス氷を作成する方法として知られている。上記の手続きを 5 回繰り返し、アモルファス氷のサンプルを 5 つ用意した。

2.9 静電場を印加した計算

1.9 節で示したようなポテンシャルエネルギー表面 (PES) が変化することを確認するために、水分子が存在すると仮定した場合の PES 変化を計算した。水分子を含めて励起エネルギーを計算した場合は水分子からの寄与を分離できないので、CO 分子と水分子の主な相互作用は静電場同士の相互作用なので、水分子からの寄与を図 2.2 に示すように静電場で置き換える。静電場の大きさと向きは水分子が実際に作る静電場と同じものを印加した。この静電場による PES の変化を計算した。

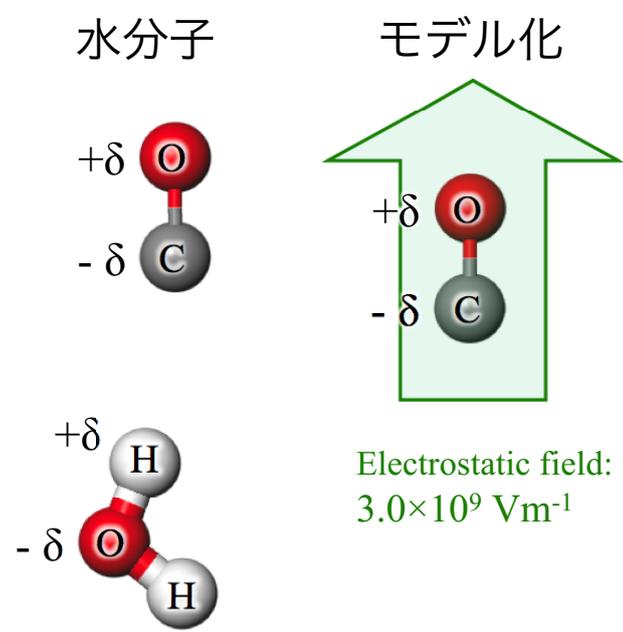


図 2.2: 水分子を静電場でモデル化した模式図

第3章 計算結果

3.1 静電場による PES の変化

静電場による H + CO の PES 変化を図 3.1 に示す。水分子が存在すると $^2\Sigma^+$ 状態はエネルギーが減少して、 $^2\Pi$ 状態はエネルギーが増加することがわかる。各状態が異なる方向にエネルギーが移動するのは各状態の CO 分子の双極子モーメントが逆向きのためと考えられる。つまり、 $^2\Sigma^+$ 状態の場合は C 原子が負に、O 原子が正に分極し、静電場は CO 分子の双極子モーメントと平行に印加するためにエネルギーが低下する。一方、 $^2\Pi$ 状態は C 原子が正に、O 原子が負に分極し、静電場は双極子と反平行に印加するためにエネルギーが増加したと考えられる。このエネルギーの移動は図 1.15 で書いた描像と定性的に一致する。

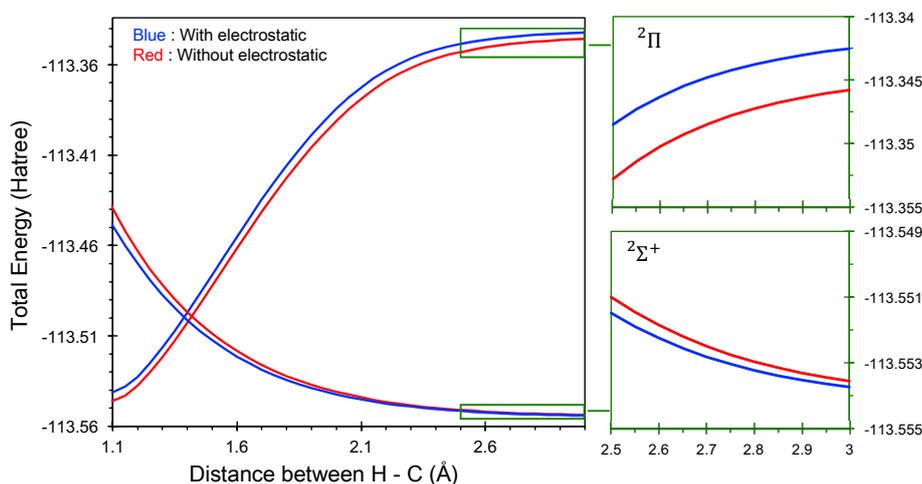


図 3.1: 静電場による PES 変化。赤線、青線が静電場を印加した場合と印加していない場合で、それぞれ気相と水分子に吸着した場合の PES に対応する。

3.2 水クラスターにおける励起エネルギーと活性化エネルギー

まずは H + CO の活性化エネルギーと CO 分子の励起エネルギーの関係を調べる。気相および水分子 1 個における計算を CCSD 法で、1 個から 8 個までなる水分子クラスターにおける計算を ONIOM 法で行った。水クラスターの構造は各水分子の個数において最も安定な構造を選んだ。しかし、水分子が 6 個の場合はほぼ同様に安定な構造が 2 種類 (prism 構造、cage 構造と呼ばれている) が存在する。全エネルギーは MP2、CCSD(T) 法の範囲において prism 構造の方が安定であるが [61]、ゼロ点振動エネルギー (ZPE) を考慮した場合は cage 構造が安定になることもある [62]。本研究ではこれら 2 つの構造とも用いた。CO 分子は吸着エネルギーが最大になる場所を選び、構造最適化を行った結果を図 3.2 に載せている。氷表面における H + CO 反応の遷移状態を求め、その構造を図 3.3 に示す。遷移状態において振動解析を行い、各構造とも虚数の振動数が一つだけ存在し、確かに遷移状態にあることを確かめている。

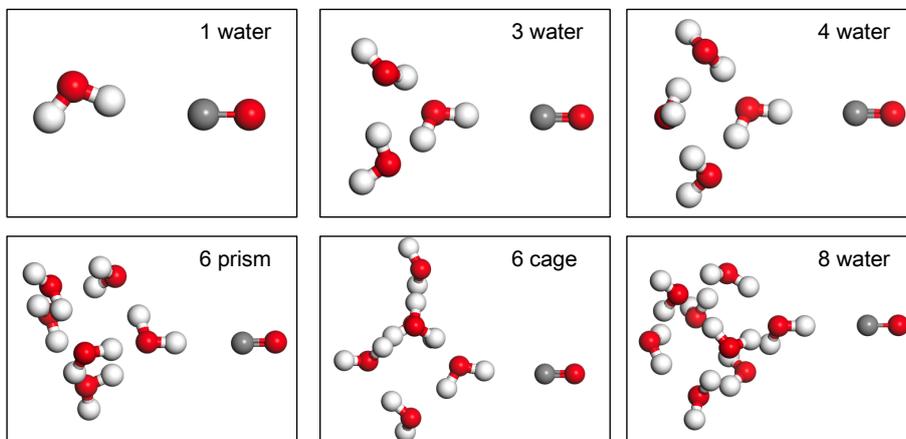


図 3.2: 反応物の構造。白、赤、グレーのボールはそれぞれ水素、酸素、炭素原子を表す。図中の各数字は水分子の個数を表す。

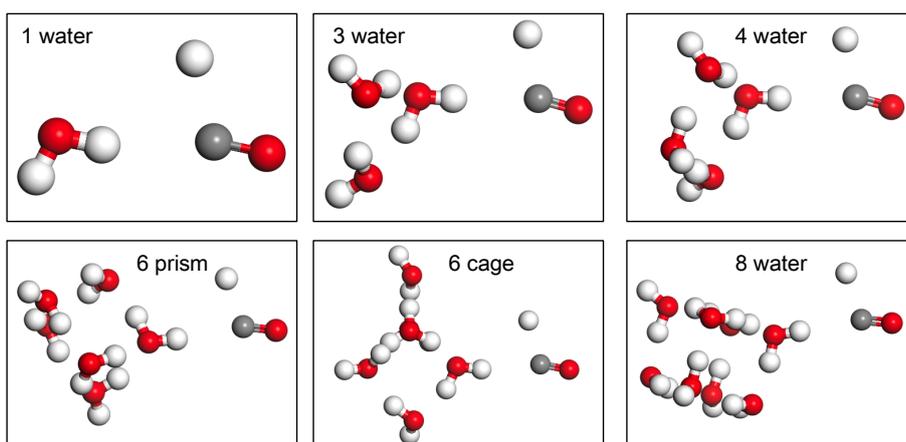


図 3.3: 遷移状態の構造

表 3.1 は水クラスターにおける励起エネルギーと活性化エネルギーを表す。Woon (2002) によれば ZPE を考慮しない、気相における $\text{H} + \text{CO}$ 反応の活性化エネルギーは 196.0 ~ 213.8 meV、水分子が 1 個と 3 個の場合の活性化エネルギーはそれぞれ 209.0 ~ 225.9 meV、206.8 meV である [33]。これは本研究と良い一致を示す。水分子が 1 個の場合の CCSD 法と ONIOM 法の誤差は 20 % 以下に収まっており、ONIOM 法が水クラスター表面における反応を精度良く再現していることがわかる。各水分子数に対して $E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$ は E_{ac} より約 20 meV 程度大きく、どちらも同様の変化をする。 E_{ex} 、 E_{ac} 、 $E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$ はどれもおよそ水分子の個数に比例して増加している。そのため、 E_{ex} と E_{ac} 、または E_{ex} と $E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$ は線形の関係性を有していることがわかる。

表 3.1: 水クラスター表面における励起エネルギー (E_{ex} , meV) とゼロ点エネルギー補正が無い場合とある場合の活性化エネルギー (E_{ac} 、 $E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$, meV)。気相からのエネルギー差をそれぞれ ΔE_{ex} 、 ΔE_{ac} 、 $\Delta E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$ で表す。

Method	Water	Excitation energy		Activation energy			
		E_{ex}	ΔE_{ex}	E_{ac}	ΔE_{ac}	$E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$	$\Delta E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$
CCSD	0 (gas)	6435.8		194.6		215.7	
	1	6447.9	+12.0	206.7	+12.1	229.4	+13.7
ONIOM	1	6450.7	+14.8	207.9	+13.3	231.9	+16.1
	3	6450.8	+14.9	210.7	+16.1	231.2	+15.5
	4	6450.3	+14.5	210.1	+15.5	230.4	+14.6
	6 (prism)	6453.7	+17.9	211.9	+17.3	234.0	+18.3
	6 (cage)	6453.3	+17.5	210.3	+15.7	232.6	+16.8
	8	6452.8	+17.0	212.7	+18.1	232.9	+17.2

励起エネルギーと活性化エネルギーの関係を明らかにするため、横軸に励起エネルギーの増加量 (ΔE_{ex})、縦軸に活性化エネルギーの ZPE を考慮しない場合と考慮した場合の増加量 (それぞれ ΔE_{ac} 、 $\Delta E_{\text{ac}}^{\text{ZPE}}$) を比較したものをそれぞれ図 3.4、図 3.5 に載せる。図中の点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、図 3.4 における傾き、相関係数はそれぞれ約 0.99、0.66、および図 3.5 では約 1.03、0.74 である。これは水分子による E_{ac} 変化は E_{ex} の変化分にほぼ等しいことを示す。次章からはこの関係を用いて氷表面における $\text{H} + \text{CO}$ の反応性を調べる。

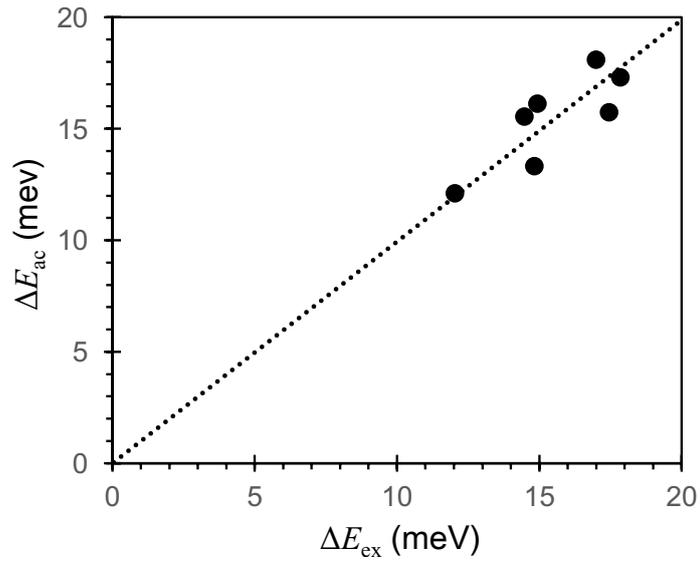


図 3.4: 励起エネルギーと ZPE を考慮していない活性化エネルギーの関係

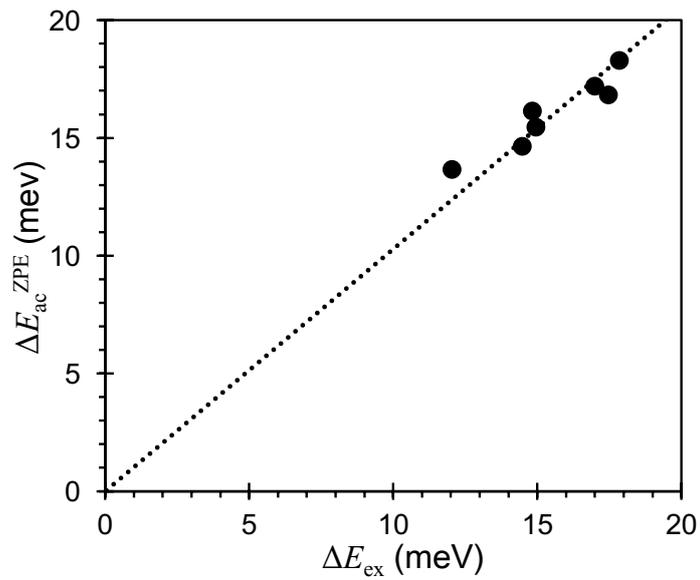


図 3.5: 励起エネルギーと ZPE を考慮した活性化エネルギーの関係

3.3 DFT による計算

氷表面を ONIOM 法で計算をする前に、前節で行った議論が氷表面においても成り立つか否かを調べるために、水クラスターと氷表面における励起エネルギー (E_{ex}) と活性化エネルギー (E_{ac}) の計算を DFT (汎関数: X3LYP) でおこない、確かに、水クラスター・氷表面において E_{ex} と E_{ac} が比例関係にあることを示す。

クラスターは前節と同様の構造を DFT で構造最適化を行い、 E_{ex} と E_{ac} を求めた。各クラスターに CO 分子を吸着させ、最適化した構造を図 3.6 に示す。また水分子 26 個から成る強誘電体 ice XI、反強誘電体 ice XI および水分子 20 個から成るアモルファス氷を作成し、CO を吸着させた後に最適化した構造も同様に図 3.6 に示す。各クラスター、および氷表面における DEF 法で計算した E_{ex} 、 E_{ac} を表 3.2 に載せる。

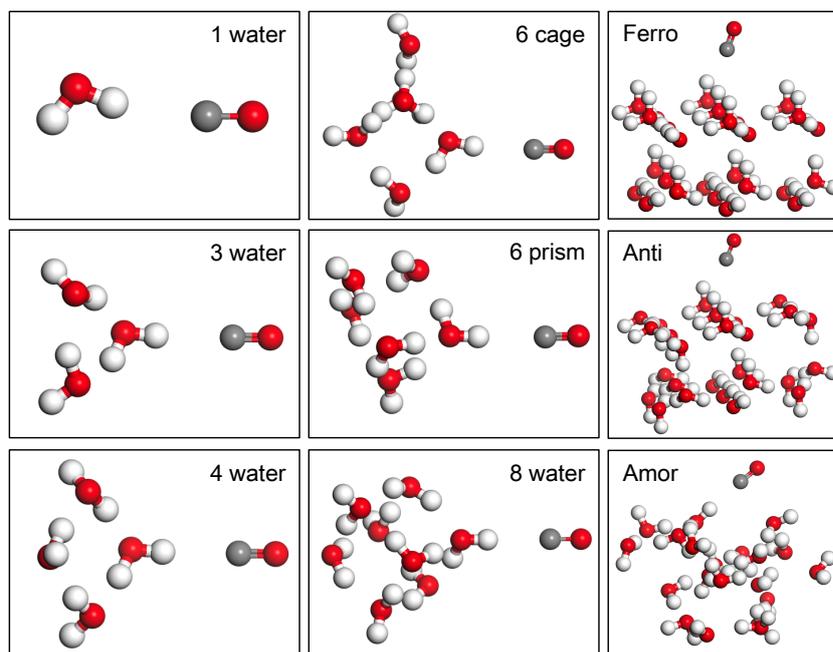


図 3.6: DFT により計算した氷表面に吸着した CO 分子の構造。

表 3.2 における結果をまとめたものを図 3.7 に示す。図より確かに、クラスター表面および結晶氷のどちらでも ΔE_{ex} と ΔE_{ac} が比例関係に増加していることがわかる。また、アモルファス氷の ΔE_{ex} が 2 つの結晶氷の ΔE_{ex} 比べて低くなっている。これはアモルファス氷における $H + CO$ の反応速度が速いという実験結果に定性的に一致する。

表 3.2: DFT (汎関数: X3LYP) による水クラスター、氷表面における励起エネルギー (E_{ex}) と活性化エネルギー (E_{ac})

Type	Water	Excitation energy		Activation energy	
		E_{ex}	ΔE_{ex}	E_{ac}	ΔE_{ac}
Gas		8375.1		26.2	
Cluster	1	8391.7	+16.6	32.9	+6.7
	3	8391.9	+16.8	34.3	+8.1
	4	8391.3	+16.2	33.7	+7.5
	6 (prism)	8394.9	+19.8	34.7	+8.5
	6 (cage)	8395.3	+20.2	36.2	+10.0
	8	8394.3	+19.2	35.3	+9.1
Ferroelectric	26	8405.6	+30.5	44.1	+17.9
Antiferroelectric	26	8401.4	+26.3	41.3	+15.1
Amorphous	20	8390.2	+15.1	36.6	+10.4

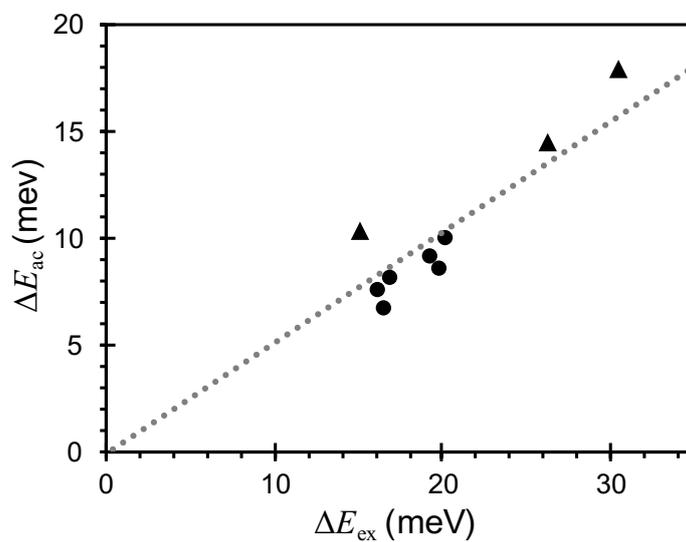


図 3.7: DFT で計算した水クラスターと氷表面における励起エネルギーと活性化エネルギーの関係。黒丸 (●) はクラスター表面における計算結果、三角 (▲) は氷表面における計算結果である。

3.4 ONIOM 法による氷表面における励起エネルギー

前節において活性化エネルギーと励起エネルギーの比例関係がクラスターから氷表面にかけて成り立つことがDFTを用いて示せたので、本節では ONIOM 法で最適化したのちに SAC-CI 法で CO 分子の励起エネルギー (E_{ex}) を計算した。ONIOM 法で計算する図 3.8 は氷表面に吸着した CO 分子の構造、表 3.3 は各氷表面における CO 分子の E_{ex} である。結晶氷における E_{ex} は強誘電体 ice XI においては約 25 meV、反強誘電体 ice XI は約 20 meV と水分子によらずにほぼ一定であることがわかる。これは水分子の個数多くともが 26 個で十分に氷表面の再現できていることを表す。アモルファス氷における E_{ex} は約 1 ~ 15 meV で結晶氷の値に比べて低い。3.2 章「水クラスターにおける励起エネルギーと活性化エネルギー」では励起エネルギーの増加量 (ΔE_{ex}) は活性化エネルギーの増加量 (ΔE_{ac}) に比例することを示した。この関係より、アモルファス氷における活性化エネルギー (E_{ac}) は結晶氷の E_{ac} に比べて低いことを示す。これは実験結果におけるアモルファス氷における H + CO の有効反応速度定数が結晶氷に比べて約 5 倍大きいこと [30] に定性的に一致する。

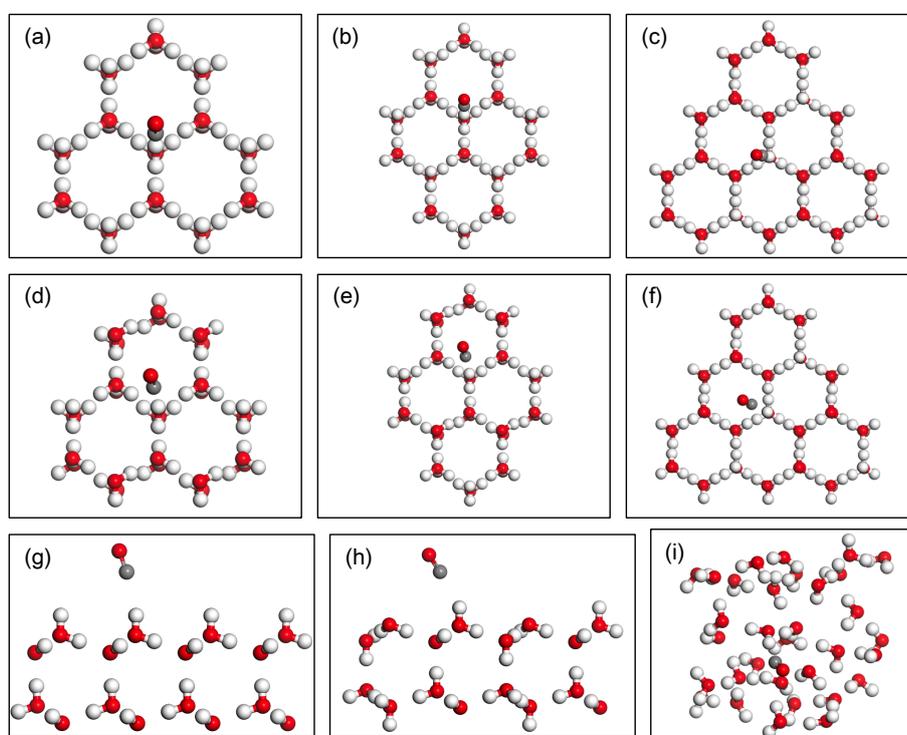


図 3.8: ONIOM 法で計算した氷表面と吸着した CO 分子の構造。(a) - (c) は強誘電体の ice XI、(d) - (f) は反強誘電体の ice XI を上から見た図で、水分子数が順に 26、32、44 個のものである。(g)、(h) はそれぞれ強誘電体、反強誘電体の ice XI を横から見た図で、(i) はアモルファス氷を上から見た図である。

表 3.3: ONIOM 法で計算した氷表面に吸着した CO 分子の励起エネルギー (E_{ex}) および E_{ex} の気相における値からの増加分 (ΔE_{ex})。

Ice	Water	E_{ex}	ΔE_{ex}
Ferroelectric	26	6461.7	+25.8
	32	6460.4	+24.6
	44	6460.3	+24.5
Antiferroelectric	26	6457.6	+21.8
	32	6456.8	+20.9
	44	6457.0	+21.2
Amorphous	32	6437.0	+1.2
	32	6451.2	+15.3
	32	6443.6	+7.8
	32	6442.8	+7.0
	32	6447.7	+11.8

第4章 議論

4.1 Eckart ポテンシャルを用いた透過率の計算

前章では CO 分子の励起エネルギーと H + CO の活性化エネルギーに比例関係があることを見出し、励起エネルギーから氷表面における活性化エネルギーを見積もった。その結果、結晶氷における活性化エネルギーはアモルファス氷に比べて 1 ~ 20 meV 程度高いことを明らかにした。一方、実験においてはアモルファス氷における有効反応速度 (k_{amo}) は結晶氷における有効反応速度 (k_{cry}) よりも約 5 倍大きい。本章では本研究から得られた活性化エネルギーの差から反応速度比を見積もり、実験結果と比較する。

トンネル効果による反応速度は $k = \nu P$ と表すことができる [29]。ここで P はトンネル効果による透過率、 ν は単位時間あたりの反応への試行回数を表す頻度因子である。この時、反応速度比 ($k_{\text{amo}}/k_{\text{cry}}$) は以下のように表せる。

$$\frac{k_{\text{amo}}}{k_{\text{cry}}} = \frac{\nu_{\text{amo}} P_{\text{amo}}}{\nu_{\text{cry}} P_{\text{cry}}} \quad (4.1)$$

ν_{amo} 、 ν_{cry} はそれぞれアモルファス氷と結晶氷における頻度因子、 P_{amo} 、 P_{cry} はそれぞれアモルファス氷と結晶氷における透過率である。ここで頻度因子は氷の構造に依存しない ($\nu_{\text{amo}} = \nu_{\text{cry}}$) と仮定すると、 $k_{\text{amo}}/k_{\text{cry}}$ は $P_{\text{amo}}/P_{\text{cry}}$ に等しくなる。透過率 (P) を計算するために次元ポテンシャルの透過率を厳密に解くことができる Eckart ポテンシャルを用いる [63, 64]。Eckart ポテンシャル ($V(x)$) 以下のように表すことができる。

$$V(x) = \frac{F_1 y}{1+y} + \frac{F_2 y}{(1+y)^2} \quad (4.2)$$

$$y = \exp(2x/d) \quad (4.3)$$

ここで、 x は次元座標、 d はポテンシャルの幅を表すパラメーターである。 F_1 、 F_2 はポテンシャルの高さを決めるパラメーターで以下のように求める。

$$F_1 = \Delta H \quad (4.4)$$

$$F_2 = \left\{ (E_{\text{ac}})^{\frac{1}{2}} + (E_{\text{ac}} - \Delta H)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \quad (4.5)$$

ここで E_{ac} は活性化エネルギー、 ΔH は反応熱を表す。この時、透過率 (P) は H 原子の運動エネルギー (E) を用いて以下のように表せる。

$$P(E) = \frac{\cosh\{2\pi(\alpha + \beta)\} - \cosh\{2\pi(\alpha - \beta)\}}{\cosh\{2\pi(\alpha + \beta)\} + \cosh(2\pi\delta)} \quad (4.6)$$

ここで、

$$\alpha = 1/2(E/F_3)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$\beta = 1/2((E - F_1)/F_3)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\delta = 1/2((F_2 - F_3)/F_3)^{1/2} \quad (4.9)$$

$$F_3 = \hbar^2/2\mu d^2 \quad (4.10)$$

本研究では必要なパラメーターを Eckart ポテンシャルと CCSD 法にポテンシャルをフィッティングすることで求める。図 4.1 は両者を比較した際のグラフである。図より、パラメーターを $d = 0.26 \text{ \AA}$ 、 $E_{ac} = 194.6 \text{ meV}$ 、 $\Delta H = -600 \text{ meV}$ とした。ここで ΔH に対する透過率 (P) を計算することにより、 ΔH は d 、 E_{ac} などの他のパラメーターに比べて P にほとんど影響を与えないことを確認している。

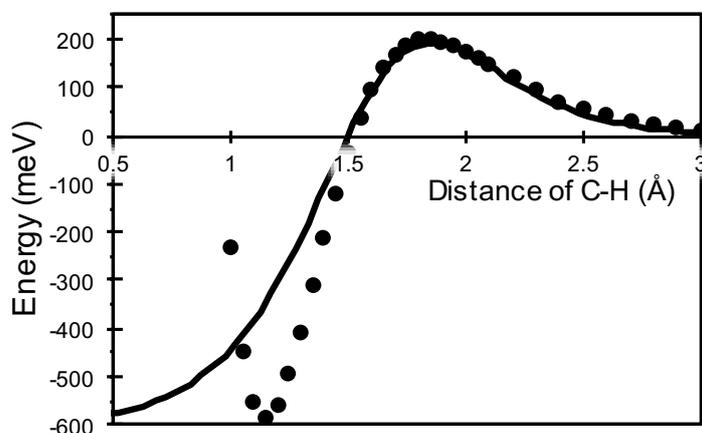


図 4.1: 黒丸 (●) は CCSD 法により求めた H + CO のポテンシャルエネルギー表面。C-O 原子間距離は 1.15 \AA 、H-C-O の角度は 117° に固定し、H-C 原子間の距離を横軸として変数に取った。実線は Eckart ポテンシャルを表し、パラメーターは CCSD 法を極力再現するように選んだ。

実験室においては H 原子の運動エネルギーは定数ではなく、ガウス分布に従ったエネルギー分布をしていると考えられる。そこで透過率を並進エネルギーの関数 (E) から温度 (T) の関数に変換する。

$$P(T) = \int_0^{\infty} P(E)f(E)dE \quad (4.11)$$

$$f(E) = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.12)$$

ここで

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

は分配関数である。3.4 節より活性化エネルギーは氷表面の構造に依存することを見出した。ここで氷表面の構造はポテンシャルエネルギー表面の幅は変えずに、高さのみ変えると仮定し、 $P_{cry}(T)$ の活性化エネルギー (E_{ac}) として、強誘電体の場合には 220 meV 、反強誘電体の場合には 215 meV を適用する。一方 E_{ac} の振れ幅が大きいアモルファス氷の場合は気相から $0 \sim 15 \text{ meV}$ 増加した値 (E_{ac}) として変数として与える。

図 4.2 は温度が 15 K の場合のアモルファス氷における ΔE_{ac} に対する透過率比 (P_{amo}/P_{cry}) である。図より P_{amo}/P_{cry} は約 $1.2 \sim 2.1$ である。この値は実験値の約 5 倍 [30] という値に比べて小さい。この原因として以下の 2 つの原因が考えられる。(1) 水分子の影響によりポテンシャルエネルギーの幅が変化している可能性がある。(2) ν が氷表面によって変化している可能性がある。(3) 本来は、氷表面における H + CO は多次元のトンネル効果であるが、本研究では 1 次元ポテンシャルとして取り扱っていることが問題である可能性がある。

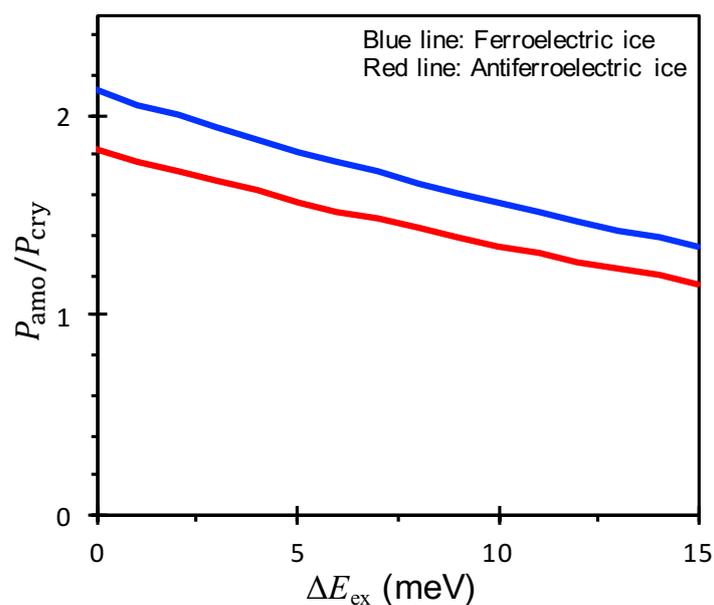


図 4.2: 透過率の比をアモルファス氷の ΔE_{ac} を変数にとったもの。青線は強誘電体、赤線は反強誘電体における比である。

4.2 氷表面における静電場

3.4 節で得られるような活性化エネルギーの氷表面依存性の原因を調べるため、水クラスター、氷表面における CO 分子が感じる静電場の計算をおこなった。ONIOM 法により吸着した CO 分子の構造最適化をした後に、CO 分子を取り除き水クラスター、氷表面の電子密度を計算した。得られた電子密度から静電場ポテンシャル、およびその勾配である静電場を計算した。

図 4.3 は氷表面に吸着した CO 分子が感じる分子軸方向の静電場の大きさである。結晶氷においては強誘電体、反強誘電体のどちらもアモルファス氷に比べて静電場が大きいことがわかる。これより水分子の配向がそろっている結晶氷においては静電場が強められ、それによって氷表面と CO 分子の相互作用が大きくなったことで、励起エネルギーが大きくなったと考えられる。

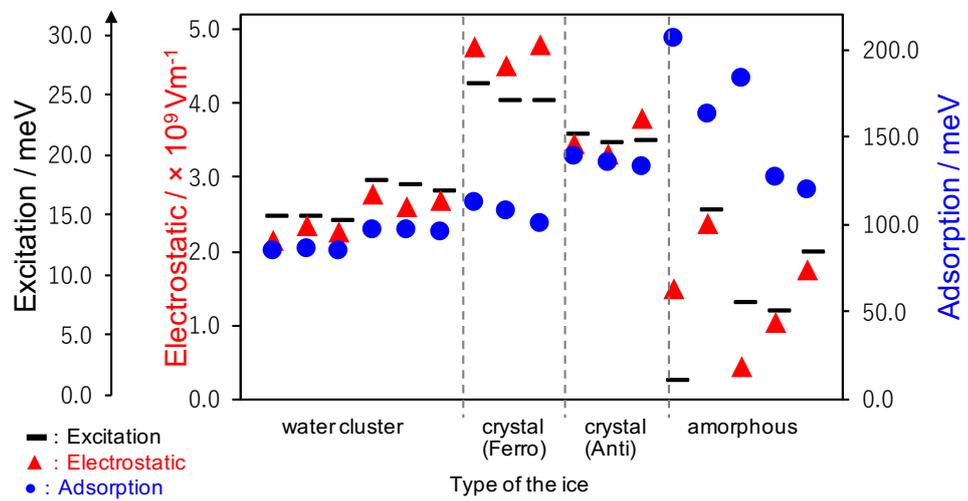


図 4.3: 水クラスター、氷表面に吸着した CO 分子が感じる分子軸方向の静電場 (▲) 吸着エネルギー (●) 励起エネルギー (-)

第5章 本研究のまとめ

星間分子雲は星形成の前駆体であり、分子雲が自重により収縮することで我々が住む太陽系を含む全ての恒星・惑星が誕生する。近年の電波観測により分子雲内において様々な分子が生成されていることが明らかになったが [3, 4]、気相における反応は低温・低密度である分子雲では効率が悪いために、最も主要な恒星分子である H_2 ですらその存在量を気相反応では説明ができない。CO 分子など一部の分子を除き多くの分子は分子雲内を漂う星間塵表面において生成すると考えられる。気相で効率よく生成された CO 分子と他の原子が反応することでエタノールやジメチルエーテルなどの大きな分子を生成する。そのため、氷表面における $\text{H} + \text{CO}$ は星間分子雲における有機分子生成の出発点となる。

過去の実験研究において、氷表面における $\text{H} + \text{CO}$ の反応速度は表面構造に大きく依存することが明らかになった。Hidaka らは実験装置内に構造が比較的規則的である結晶氷および構造が不規則なアモルファス氷を作成し、各氷に CO 分子を蒸着した後に H 原子を照射しながら、CO 分子の表面密度を時間変化を測定した [30]。表面密度の時間変化を解析することによりアモルファス氷における $\text{H} + \text{CO}$ の有効反応速度は結晶氷のそれと比較して約 5 倍大きいことを明らかにした。このような氷表面の興味深い現象が観測されているにも関わらず、理論計算研究では数個の水分子からなるクラスター表面における $\text{H} + \text{CO}$ の活性化エネルギー変化が計算された程度で [35, 36]、反応場である氷表面は考慮されていなかった。高精度の第一原理計算は計算対象の原子数に応じて計算コストが指数関数的に増加することが問題になる。

本研究では数個の水分子から成るクラスター表面における活性化エネルギー変化を計算し、その変化のメカニズムを解明する。得られた活性化エネルギー変化のメカニズムから氷表面における反応性を調べる指標を見つけ、氷表面における $\text{H} + \text{CO}$ の反応を理論的に解明することを目指す。

計算に用いた水クラスターは 1 から 8 個の水分子から成る。この内、水分子が 2 個の場合は遷移状態を探索中にクラスターの構造が壊れたために計算結果から除いた。また、水分子が 6 個の場合は prism 構造と cage 構造と呼ばれるほぼ同程度に安定な構造が 2 種類あるため、両方の構造を用いて活性化エネルギーを求めた。水クラスターにおける活性化エネルギーの計算には ONIOM 法で反応物と遷移状態の構造を求めたのち、両者の全エネルギーの差から活性化エネルギーの値を求めた。その結果、水クラスター表面における $\text{H} + \text{CO}$ の活性化エネルギーはだまかに水分子の個数とともに増加することが明らかになった。

活性化エネルギー変化のメカニズムを調べるために、 $\text{H} + \text{CO}$ に水分子が付加した場合のポテンシャルエネルギー表面の変化を計算した。H、C、O 原子を直線上に配置し、基底状態と第一励起状態である ${}^2\Sigma$ と ${}^2\Pi$ 状態を CH 原子間距離を変数として CCSD 法で計算した。CO 分子と水分子の主な相互作用は静電場を介したファンデルワールス力と仮定して、水分子からの相互作用を 1 個の水分子が CO 分子の重心に作る静電場と同程度の大きさと同じ向きに静電場を印加することで、ポテンシャルエネルギー表面変化を調べた。その結果、水分子が存在する場合に対応する静電場を印加した場合は ${}^2\Sigma^+$ 状態はエネルギーが減少し、 ${}^2\Pi$ 状態はエネルギーが増加することを示した。この変化により活性化エネルギーに対応する擬交点と反応物のエネルギー差は拡大したものと考える。さらにこの変化から活性化エネルギーだけではなく励起エネルギーも変化することがわかる。水分子によるこれら 2 つの変化を明らかにするために、1 から 8 個から成る水クラスターにおける活性化エネルギーと励起エネルギーの変化を計算し、両者はほぼ線形に比例することを明らかにした。この関係を用いれば、複雑な氷表面においても活性化エネルギーを計算せずとも励起エネルギーから氷表面における反応性を議論できることになる。

H + CO 反応の氷表面の構造依存性を議論するために、強誘電体 ice XI、反強誘電体 ice XI、アモルファス氷の 3 種類用意し、各氷表面における CO 分子の励起エネルギーを計算した。その結果、アモルファス氷における活性化エネルギーは 2 つの結晶氷に比べて低いことがわかった。これは実験結果と定性的に一致する。

アモルファス氷における活性化エネルギーが結晶氷に比べて小さくなった原因を調べるために CO 分子が氷表面から感じる分子軸方向の静電場を計算した。その結果、結晶氷の CO 分子が感じる静電場はアモルファス氷に比べて 2 倍程度大きいことがわかった。規則的な構造をした結晶氷は不規則なアモルファス氷に比べて、配列の揃った水分子が双極子モーメントを増強し合い氷表面において大きな静電場を持ったと考えられる。このような結晶氷における大きな静電場が H + CO の 2 つの電子状態 ($^2\Sigma$, $^2\Pi$) のポテンシャルエネルギー表面の移動を大きくし、活性化エネルギーの増加を大きいものにしたと考えられる。

実験値との定量的な比較のために一次元のシュレーディンガー方程式を厳密に解ける Eckart ポテンシャルを用いて反応速度定数の構造依存性を調べた。計算から得られた比率は約 2 倍で、これは実験値の 5 倍に比べて小さいものとなった。この原因として、以下の 3 つが考えられる。

1. 本研究では水分子のによるポテンシャルエネルギーの幅の変化および頻度因子である ν の変化を無視している。
2. 本来は、氷表面における H + CO は多次元のトンネル効果であるが、本研究では一次元ポテンシャルとして取り扱っている。
3. 実験において算出した反応速度定数は照射した H 原子の吸着や拡散の寄与が含まれており、この 2 つが氷の構造に依存する。

これらの原因を改善するために、今後の研究では核の量子効果を厳密に取り扱うことができる経路積分法などを用いてより高精度のトンネル効果による透過率の計算を目指す。

10 K 程度の低温である星間分子雲における氷は主にアモルファス氷構造を取ると考えられるが、分子雲が収縮し、原始星が形成され温度が高くなると結晶氷に相転移する。本研究により相転移後は H + CO の活性化エネルギーが上昇することが示されたので、分子雲の温度上昇により H + CO 反応は抑制されると考えられる。

氷表面のような大きな系のこれまでの計算は全体を第一原理的に求めることを諦めて、反応場の影響を古典的なモデルで置き換えた Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) 法や、さらにはより単純に静電場で置き換えた連続誘電体モデルなどを用いて行われてきた。本研究では初めて H + CO の活性化エネルギーの代わりに CO 分子の励起エネルギーを反応の指標とすることを提案し、実際に H + CO の氷表面構造依存性を調べた。この指標は氷表面の H + CO に留まらず、他の反応や溶媒内の反応にも応用できる可能性があり、今後他の系への応用も調べていく。

第6章 謝辞

本研究の遂行にあたり多大なるご指導を頂いた横浜国立大学の 大野かおる 教授に心から感謝申し上げます。2014年に、それまで実験研究をおこなっており、理論研究に疎い私を博士課程として受け入れていただいたご恩は生涯忘れません。幅広い知識と物理に対する深い洞察を持ってグループミーティングにおいて的確にアドバイスを頂いた Raebiger Hannes 准教授に感謝申し上げます。本論文の審査にあたり、厳正かつ公正な審査を遂行していただいた、横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門 小林憲正 教授、山本勲 教授、白崎良演 准教授に感謝の意を表すます日頃から研究の相談に気軽に乘っていただいた岐阜大学工学部電気・電子情報工学科 応用物理コース 小野頌太 助教授に感謝の意を表します。Materials Studio の使い方をご指導頂いた Dassault Systèmes の 桑原理一 博士に感謝の意を表します。第一原理計算の基本を教えていただいた、研究室の先輩である、名古屋工業大学 野田祐輔 博士研究員に感謝の意を表します。プログラミングやパソコンなどに幅広い知識で、問題が生じた場合に解決していただいた博士前期課程 磯部智遥 さんに感謝の意を表します。研究を支えて頂いた大野研究室、Hannes 研究室の皆さま不慣れな土地に来た時に研究のことだけではなく私生活に関してもたくさんのアドバイスを頂いた渡辺裕子 秘書に感謝の意を表します。一番辛い時期に精神的に支えてくれた妻 嬖禾、人生における活力を与えてくれた娘 心寧に深く感謝致します。

第7章 付録

Hohenberg と Kohn は、1964 年に外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ 中の電子ガスの基底状態を考え、次のような密度汎関数理論 (DFT) を証明した。定理 1 は、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ のみのユニバーサルな (つまり外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に依存しない) 汎関数 $F[\rho(\mathbf{r})]$ が存在し、電子系の全エネルギーが

$$E = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (7.1)$$

と書かれるというものである。定理 2 は、 E は $\rho(\mathbf{r})$ が外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ 中の真の電子密度分布に一致したときに最小値を持つというものである。この密度汎関数理論は基底状態に縮退がない場合に厳密であるが、証明は次のように簡単である。

真の波動関数 Ψ や電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ が一般にポテンシャル $v(\mathbf{r})$ のユニークな汎関数であることは自明である。そこで、 $v(\mathbf{r})$ は $\rho(\mathbf{r})$ の唯一の汎関数になっているかどうかを調べる。いま異なるポテンシャル $v'(\mathbf{r})$ が同一の $\rho(\mathbf{r})$ を与えると仮定する。ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ をもつハミルトニアンとそれに対応する固有値と固有関数をそれぞれ H 、 E 、 Ψ とする。一方、ポテンシャル $v'(\mathbf{r})$ を持つハミルトニアン、固有値、固有関数をそれぞれ H' 、 E' 、 Ψ' とする。これらは当然 $H\Psi = E\Psi$ 、 $H'\Psi' = E'\Psi'$ を満たす。基底状態の変分的性質より、

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (7.2)$$

および

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= E' + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (7.3)$$

が得られる。ただし、ここで $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ を用いた。これらの二つの式は、次の矛盾を導く：

$$E + E' < E + E' \quad (7.4)$$

そこで、始めの式が間違っていたことがわかる。このことから、 $v(\mathbf{r})$ は $\rho(\mathbf{r})$ のユニークな汎関数であることがわかる。したがって、 $v(\mathbf{r})$ はハミルトニアン H の形をユニークに決めるので、このことは基底状態の波動関数 Ψ も $\rho(\mathbf{r})$ のユニークな汎関数であることを示している。したがって、外部ポテンシャルの無いときのハミルトニアンを H_0 と書くと、

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle \quad (7.5)$$

も $\rho(\mathbf{r})$ のユニークな汎関数であることがわかる。次に、定理 2、つまり $\rho(\mathbf{r})$ が真の基底状態の電子密度の時に 7.1 式で与えられるエネルギーが最小になることを証明する。正確には N 表現可能性を仮定する必要があるが、直感的には、基底状態の変分原理によって、エネルギー (7.1) が、 Ψ が真の基底状態の波動関数

に一致したときに最小になることは明らかである。先に調べたように、 Ψ は $\rho(\mathbf{r})$ の唯一の汎関数であり、結局、 $\rho(\mathbf{r})$ が真の基底状態の電子密度に一致した時のエネルギー（式 7.1）の表式が最小になることが証明された。

参考文献

- [1] E. M. Burbidge, G. R. Burbidge, W. A. Fowler, and F. Hoyle, “Synthesis of the elements in stars,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 29, pp. 547–650, 1957.
- [2] K. M. Ferrière, “The interstellar environment of our galaxy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 1031–1066, 2001.
- [3] M. Ohishi and N. Kaifu, “Chemical and physical evolution of dark clouds Molecular spectral line survey toward TMC-1,” *Faraday Discuss.*, vol. 109, pp. 205–216, 1998.
- [4] R. L. Snell, J. E. Howe, M. L. N. Ashby, E. A. Bergin, G. Chin, N. R. Erickson, P. F. Goldsmith, M. Harwit, S. C. Kleiner, D. G. Koch, D. A. Neufeld, B. M. Patten, R. Plume, R. Schieder, J. R. Stauffer, V. Tolls, Z. Wang, G. Winnewisser, Y. F. Zhang, and G. J. Melnick, “Water abundance in molecular cloud cores,” *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 539, no. 2, pp. L101–L105, 2000.
- [5] J. M. Greenberg, “Cosmic dust and our origins,” *Surface Science*, vol. 500, pp. 793–822, 2002.
- [6] T. Hama and N. Watanabe, “Surface processes on interstellar amorphous solid water: Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion,” *Chemical Reviews*, vol. 113, pp. 8783–8839, 2013.
- [7] R. J. Gould and E. E. Salpeter, “The interstellar abundance of the hydrogen molecule. I. basic processes,” *Astrophys. J.*, vol. 138, pp. 393–407, 1963.
- [8] N. Watanabe and A. Kouchi, “Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space,” *Progress in Surface Science*, vol. 83, pp. 439–489, 2008.
- [9] P. M. Solomon and W. Klemperer, “The formation of diatomic molecules in interstellar clouds,” *Astrophys. J.*, vol. 178, pp. 389–422, 1972.
- [10] T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escibano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks, and N. Uras-Aytemiz, “Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, pp. 885–944, 2012.
- [11] W. F. Kuhs and M. S. Lehmann, “The structure of ice Ih by neutron diffraction,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, pp. 4312–4313, 1983.
- [12] S. Kawada, “Dielectric Dispersion and Phase Transition of KOH Doped Ice,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 32, pp. 1442–1442, 1972.
- [13] Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, “Phase transition in KOH-doped hexagonal ice,” *nature*, vol. 299, pp. 810–812, 1982.

- [14] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, and D. T. Bowron, “Structures of high and low density amorphous ice by neutron diffraction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, pp. 225503-1–225503-4, May 2002.
- [15] E. Burton and W. Oliver, “The crystal structure of ice at low temperatures,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 153, pp. 166–172, 1936.
- [16] P. Brüggeller and E. Mayer, “Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions,” *Nature*, vol. 288, pp. 569–571, 1980.
- [17] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, “‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids,” *Nature*, vol. 310, pp. 393–395, 1984.
- [18] A. Kouchi, T. Yamamoto, T. Kozasa, T. Kuroda, and J. Greenberg, “Conditions for condensation and preservation of amorphous ice and crystallinity of astrophysical ices,” *Astron. Astrophys.*, vol. 290, pp. 1009–1018, 1994.
- [19] 三島修, “氷の圧力誘起アモルファス化と水のポリアモルフィズム—水と二つのアモルファス氷の関係—,” *高圧力の科学と技術*, vol. 13, pp. 165–172, 2003.
- [20] O. Mishima and H. E. Stanley, “The relationship between liquid, supercooled and glassy water,” *Nature*, vol. 396, pp. 329–335, 1998.
- [21] J. S. Muentzer, “Electric dipole moment of carbon monoxide,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 55, pp. 490–491, 1975.
- [22] G. Frenking, C. Loschen, A. Krapp, S. Fau, and S. H. Strauss, “Electronic Structure of CO—An Exercise in Modern Chemical Bonding Theory,” *J. Comput. Chem.*, vol. 28, pp. 117–126, 2006.
- [23] D. Yaron, K. I. Peterson, D. Zolanz, and W. Klemperer, “Water hydrogen bonding: The structure of the water-carbon monoxide complex,” *J. Chem. Phys.*, vol. 92, pp. 7095–7109, 1990.
- [24] A. F. Vilela, P. R. Barreto, R. Gargano, and C. R. Cunha, “Ab initio studies of hydrogen-bonded complexes: The H₂O dimer, trimer and H₂O-CO,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 427, pp. 29–34, 2006.
- [25] M. A. Requena-Torres, J. Martin-Pintado, S. Martin, and M. R. Morris, “The galactic center: The largest oxygen-bearing organic molecule repository,” *The Astrophys. J.*, vol. 672, pp. 352–360, 2008.
- [26] A. G. G. M. Tielens, “The molecular universe,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 85, pp. 1021–1081, 2013.
- [27] N. Watanabe, T. Shiraki, and A. Kouchi, “The Dependence of H₂CO and CH₃OH Formation on the Temperature and Thickness of H₂O-CO Ice during the Successive Hydrogenation of CO,” *The Astrophys. J. Letters*, vol. 588, no. 2, pp. L121–L124, 2003.
- [28] N. Watanabe, A. Nagaoka, T. Shiraki, and A. Kouchi, “Hydrogenation of CO on Pure Solid CO and CO-H₂O Mixed Ice,” *The Astrophys. J.*, vol. 616, no. 1, pp. 638–642, 2004.
- [29] H. Hidaka, A. Kouchi, and N. Watanabe, “Temperature, composition, and hydrogen isotope effect in the hydrogenation of CO on amorphous ice surface at 10 – 20 k,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, pp. 204707(1)–204707(9), 2007.

- [30] H. Hidaka, N. Miyauchi, A. Kouchi, and N. Watanabe, "Structural effects of ice grain surfaces on the hydrogenation of CO at low temperatures," *Chemical Physics Letters*, vol. 456, pp. 36–40, 2008.
- [31] K. Tanaka and E. R. Davidson, "A theoretical study on the potential surfaces of the lower electronic states of HCO," *J. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 6, pp. 2904–2913, 1979.
- [32] H. Werner, "The unimolecular dissociation of HCO: I. oscillations of pure CO stretching resonance widths," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, pp. 3593–3611, 1995.
- [33] D. E. Woon, "An ab initio benchmark study of the $\text{H}+\text{CO} \rightarrow \text{HCO}$ reaction," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, pp. 9921–9926, 1996.
- [34] P. S. Peters, D. Duflo, L. Wiesenfeld, and C. Toubin, "The $\text{H} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCO}$ reaction studied by ab initio benchmark calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, pp. 164310(1)–164310(15), 2013.
- [35] D. E. Woon, "Modeling gas-grain chemistry with quantum chemical cluster calculations. I. heterogeneous hydrogenation of CO and H_2CO on icy grain mantles," *The Astrophys. J.*, vol. 569, pp. 541–548, 2002.
- [36] R. Albert, T. Vianney, U. Piero, B. Nadia, and C. Cecilia, "Combined quantum chemical and modeling study of CO hydrogenation on water ice," *A & A*, vol. 572, p. A70, 2014.
- [37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, \boxtimes . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, "Gaussian09 Revision E.01." Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [38] T. Vreven and K. Morokuma, "On the application of the IMOMO (integrated molecular orbital + molecular orbital) method," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 21, pp. 1419–1432, 2000.
- [39] T. Vreven and K. Morokuma, "The ONIOM-PCM method: Combining the hybrid molecular orbital method and the polarizable continuum model for solvation. Application to the geometry and properties of a merocyanine in solution," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, pp. 62–72, 2001.
- [40] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 10024–10035, 1992.
- [41] A. K. Rappe, K. S. Colwell, and C. J. Casewit, "Application of a universal force field to metal complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 32, pp. 3438–3450, 1993.

- [42] C. J. Casewit, K. S. Colwell, and A. K. Rappe, "Application of a universal force field to organic molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 10035–10046, 1992.
- [43] R. J. Bartlett and M. Musiał, "Coupled-cluster theory in quantum chemistry," *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, pp. 291–352, 2007.
- [44] J. T. Su, X. Xu, and W. A. Goddard, "Accurate energies and structures for large water clusters using the X3LYP hybrid density functional," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, pp. 10518–10526, 2004.
- [45] H. Nakatsuji, "Cluster expansion of the wavefunction. excited states," *Chemical Physics Letters*, vol. 15, pp. 362–364, 1978.
- [46] H. Nakatsuji, "Cluster expansion of the wavefunction. Electron correlations in ground and excited states by SAC (symmetry-adapted-cluster) and SAC CI theories," *Chemical Physics Letters*, vol. 67, pp. 329–333, 1979.
- [47] H. Nakatsuji, "Cluster expansion of the wavefunction. Calculation of electron correlations in ground and excited states by SAC and SAC CI theories," *Chemical Physics Letters*, vol. 67, pp. 334–342, 1979.
- [48] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B741, 1964.
- [49] M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, pp. 6062–6065, 1979.
- [50] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cam. Phyl. Soc.*, vol. 23, pp. 542–548, 1927.
- [51] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the thomas atom," *Proc. Cam. Phyl. Soc.*, vol. 26, pp. 376–385, 1923.
- [52] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [53] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, 1988.
- [54] Y. Zhao, N. González-García, and D. G. Truhlar, "Benchmark database of barrier heights for heavy atom transfer, nucleophilic substitution, association, and unimolecular reactions and its use to test theoretical methods," *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, pp. 2012–2018, 2005.
- [55] A. D. Becke, "Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 5648–5652, 1993.
- [56] X. Xu and W. A. Goddard, "The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 101, pp. 2673–2677, 2004.

- [57] T. K. Hirsch and L. Ojamäe, “Quantum-chemical and force-field investigations of ice Ih: Computation of proton-ordered structures and prediction of their lattice energies,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 15856–15864, 2004.
- [58] B. Delley, “An all- electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 92, pp. 508–517, 1990.
- [59] B. Delley, “From molecules to solids with the DMol³ approach,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, pp. 7756–7764, 2000.
- [60] A. Al-Halabi, H. J. Fraser, G. J. Kroes, and E. F. van Dishoeck, “Adsorption of co on amorphous water-ice surfaces,” *Astron. Astrophys.*, vol. 422, pp. 777–791, 2004.
- [61] D. M. Bates and G. S. Tschumper, “CCSD(T) complete basis set limit relative energies for low-lying water hexamer structures,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, pp. 3555–3559, 2009.
- [62] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, and D. C. Clary, “Characterization of a cage form of the water hexamer,” *Nature*, vol. 381, pp. 501–503, 1996.
- [63] C. Eckart, “The penetration of a potential barrier by electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 35, pp. 1303–1309, 1930.
- [64] H. S. Johnston and J. Heicklen, “Tunnelling corrections for unsymmetrical eckart potential energy barriers,” *J. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 532–533, 1962.