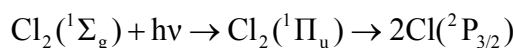


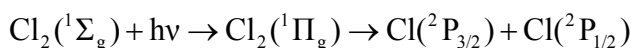
氷表面における塩素の光解離反応の研究

京大院・理 ○安部賢治 加藤重樹

塩素分子の解離反応は大気化学、理論化学等さまざまな分野において研究されてきた。塩素分子の解離は 330nm 付近の光を吸収し解離することが分かっている。この時生成する塩素原子はスピン基底状態($^2P_{3/2}$)とスピン励起状態($^2P_{1/2}$)が生成される。この反応のプロセスは



...(1)



...(2)

が主な反応経路である。

このうち、330nm の光に対応する反応は(1)であり気相中ではこの反応が主に起こる。しかしながら、氷表面の反応での塩素分子の光解離反応は気相中に比べ吸収波長が長くなり、また $^2P_{3/2}$ と $^2P_{1/2}$ の生成比も大幅に異なる。これは塩素分子の光励起状態が水と相互作用を行うためである。

この相互作用を取り込むため、水 4 分子を含めた塩素の解離曲線を作成した。これは hexagonal ice に塩素分子が吸着する水分子に対応する。

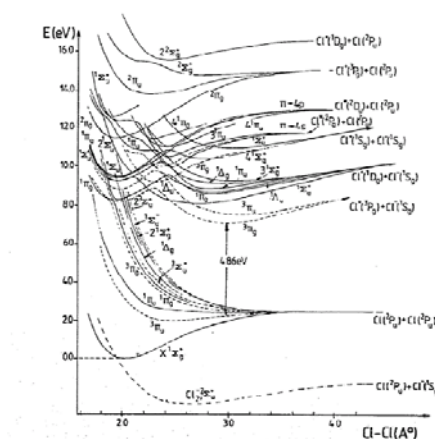
つぎに、QM/MM 法を用いてさらに多くの水を取り込んだ電子状態の計算を行うため、氷表面の MM 計算を行った。今回、分子の分極を正確に表現するため Charge Response Kernel(以下 CRK)を用いて計算を行った。

CRK は次のように定義される。

$$K_{ab} \equiv \frac{\partial Q_a}{\partial V_b} = \frac{\partial^2 E_a}{\partial V_a \partial V_b}$$

今回、 H_2O のCRKは過去の研究によって、MP2 の精度で決められたパラメーターを用いる。

CRK によるポテンシャルは次のように決められる。



気相中の塩素の解離曲線

$$U^{\text{CRK}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{a,b}^{\text{site}} K_{ab} V_{ai} V_{bi}$$

このとき、電場 V_{ai} は

$$V_{ai} = \sum_{j(\neq i)} \sum_b Q_{bj} \frac{f(ai,bj)}{|r_{ai} - r_{bj}|} \dots \text{(a)}$$

で求めることができる。ここで $f(ai,bj)$ はクーロン力の発散を防ぐための **damping function** である。

CRK を用いる際、部分電荷は

$$Q_{ai} = Q_{ai}^o + \sum_b^{\text{site}} K_{ab} V_{bi} \dots \text{(b)}$$

で表現できる。(a)式と(b)式は **coupled equation** を成している。これを解くことにより、MM の計算においても現実的な電荷移動を表現することができる。

また、水分子の分子軌道は球に近く、TIP3P に代表される 3 site モデルではうまく球状の力場を表現できない。そのため、今回 5 site モデルを採用したポテンシャルを用いて hexagonal ice を作成した。またこのモデルを用いた時、(a)および(b)式を用いて

$$\sum_j \sum_{b,c} K_{bc} \frac{\partial V_{bj}}{\partial r_{ai}} V_{cj} = \sum_j \sum_{k(\neq j)} \sum_{b,c} \frac{\partial Q_{bj}}{\partial r_{ai}} Q_{ck} \frac{f(bj,ck)}{|r_{bj} - r_{ck}|}$$

となり、CRK 部分の微分とクーロン力の部分電荷の位置微分の項が打ち消しあう。このことにより、解析微分を簡単に計算することができる。

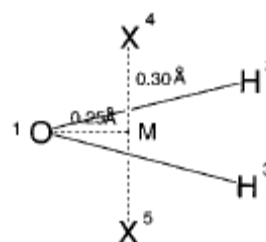
詳細は当日発表予定である。

参考文献)

Chem Phys **1981**, 57, 279-296

J. Phys. Chem. B. **2002**, 106, 3466-3476

J. Chem. Phys. **1998**, 108, 6809-6818



水分子の 5 site モデル