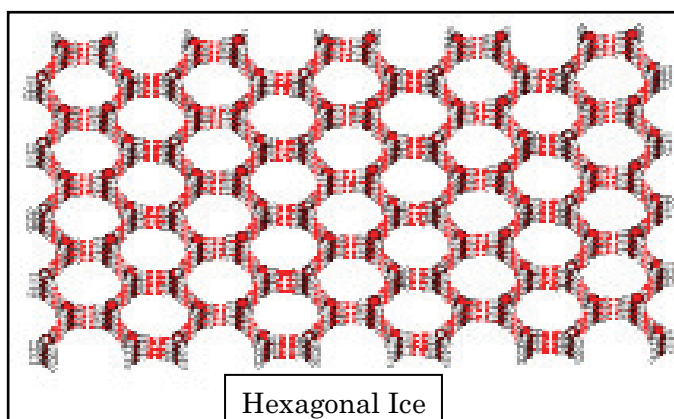


氷表面における化学反応についての理論研究

(京大院・理) ○安部賢治 加藤重樹

【序】本研究では氷表面の化学反応について考察した。氷は非常に異方的な系である。それゆえ、氷を構成する水分子の中でもその構成部位によって作用する相互作用も異なると考えられる。特に分極相互作用は配位数によって大きく



く変化すると予測される。そこで本研究では Charge Response Kernel(以下 CRK) と呼ばれる分極力場を用いることにした。分極効果を入れることによりこれまでの固定電荷を用いていた方法よりもフレキシブルに水分子を表現することができる。この力場を用いて氷表面を再現した。また、この力場を用いて QM/MM 計算を行った。本研究ではこれらの結果を報告する。

【方法】分極力場を取り込んだモデルはこれまで数多く提唱されてきた。今回は CRK を採用した。CRK の式は下の 2 式であらわされる。

$$Q_{PA} = Q_A^0 + \sum_B^{site} K_{AB} V_{PB}$$

$$V_{PA} = \sum_{Q \neq P}^{Mol} \sum_B^{site} \frac{1}{r_{QB}}$$

ここで K_{AB} は CRK matrix である。これは $K_{AB} \equiv \frac{\partial Q_A}{\partial V_b} = \frac{\partial^2 E}{\partial V_a \partial V_b}$ と定義でき、ab initio 法から導出できる。今回は水分子にのみ CRK を用いた力場を用いて計算を行った。分子動力学計算では上の 2 式から導出される Q_{PA} に関する連立方程式を解くことで計算を実行できる。

QM/MM のハミルトニアンは下の式で定義する。

$$\hat{H} = -\hat{H}^{gas} + \sum_i^{Elec} \sum_P \sum_A^{Mol} \frac{Q_{PA}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{PA}|} + \sum_a^{Nuc} \sum_P \sum_A^{Mol} \frac{Q_{PA}}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{PA}|} + E_{QM/MM}^{Lennard-Jones} + E_{MM}$$

また静電ポテンシャルは

$$V_{PA} = \sum_{Q \neq P} \sum_B \frac{Q_{QB}}{|\mathbf{r}_{PA} - \mathbf{r}_{QB}|} + \sum_a \frac{Q_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{PA}|} - \sum_i^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{PA}|} \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle$$

となり実際の計算にはQMの計算とCRKにおける部分電荷を決める式を反復的に解く必要がある。

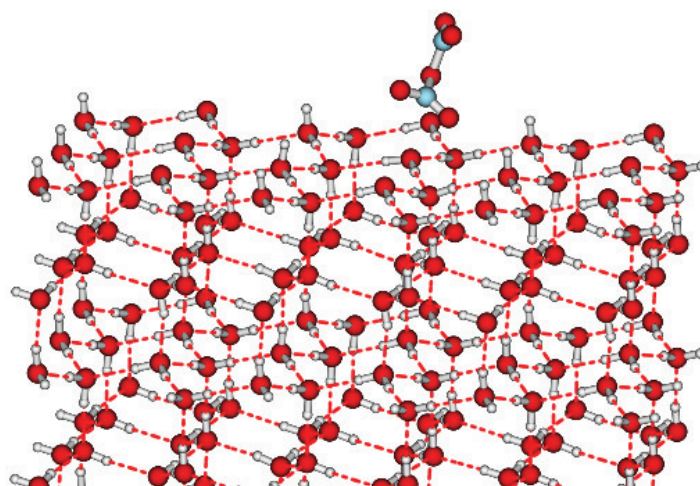
また上式から得られる解析微分法を導出し、これを実装した。

【適用】今回、氷表面への適用を目指し分子動力学計算を行った。

上式は非常に単純な標識であるがゆえ、さまざまな電子状態計算に非常に簡単に応用できる。当研究ではCRKがab initio計算と比較しうることを示した。また氷表面のQM/MM計算を行った。また、最近非常に興味を持たれている、大気化学への応用としてNO_xへの計算をおこなった。なお詳細は当日発表する。

【謝辞】本研究を実施するに当たって、グローバルCOEプログラム「物質科学の新基盤構築と次世代教育国際拠点-統合された物質科学

(Integrated Materials Science)-」の助成を受けている。



Hexagonal ice に吸着した N₂O₅ 分子