

CO分子と水クラスター間の吸着エネルギーのクラスターサイズ依存性

¹横浜市立大学, ²横浜国立大学
○桑畑和明¹, 大野かおる²

Size dependence of water cluster on the interaction between the cluster and CO molecules

○Kazuaki Kuwahata¹, Kaoru Ohno²

¹ Department of Materials System Science, Yokohama City University, Japan

² Department of Physics, Electrical and Computer Engineering, Yokohama National University, Japan

【Abstract】 In the previous theoretical research, the adsorption and diffusion of atoms or molecules were investigated with molecular force field. Molecular force field assume that the total interaction energy between adsorbed species (H, CO, HCl) and ice surface is equal to the sum of the interaction energies between adsorbed species and each water molecules. However, there is no proof that such assumption would be hold. We have prepared clusters composed of 1 to 8 water molecules and ice surface, and adsorbed CO molecules on these clusters and ice. The interaction energies between the CO and the whole water cluster (V_{total}) are compared with that of the sum between the CO and each water molecules ($\sum_i V_i$).

【序】 氷表面における化学反応は気相反応に比べて衝突確率が高く、反応熱を効率よく逃がすことができるなどの理由により星間分子雲における分子生成の重要な反応場となる。氷表面において化学反応が進行するには、反応に寄与する原子・分子が氷表面へ吸着し、拡散する過程が必要になる。そこで過去の理論計算において、氷表面へのH原子やCO、HCl分子の吸着、拡散する過程が分子力場を用いて調べられてきた^[1,2]。分子力場は計算コストが低いために、氷表面のような大きな系の計算に優れている。分子力場を用いた場合の相互作用は各原子・分子からの相互作用の総和として形式化されており、過去の氷表面における研究でも吸着した分子と氷の相互作用 (Fig. 1における V_{total}) は分子と各水分子との相互作用の総和 ($\sum_i V_i$) として計算されてきた。しかし、この仮定が成り立つ根拠はない。特に氷表面のような多数の水分子からなる系ではファンデルワールス力の多体効果が大きくなり、単純に各分子からの相互作用からの総和から大きく異なる可能性がある。本研究では数個の水分子からなるクラスターまたは氷表面に分子 (CO) を吸着させて、クラスターや氷の大きさや構造に対する V_{total} と $\sum_i V_i$ を比較する。 V_{total} の $\sum_i V_i$ からの変化分は分子力場に対するファンデルワールス力の多体効果の補正項として提案する。

$$V_{\text{total}} \stackrel{?}{=} V_1 + V_2 + \dots$$

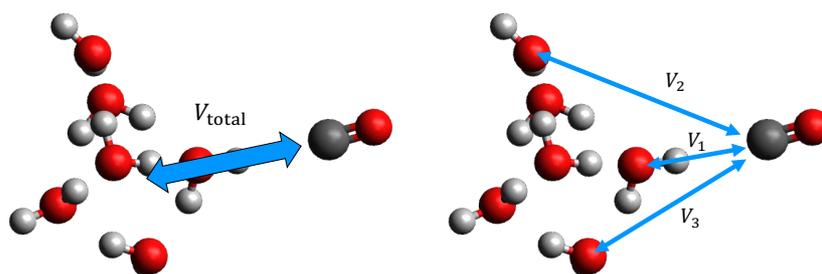


Fig. 1. Schematic diagram of this research.

【方法 (実験・理論)】 本研究では 2 個から 8 個の水分子からなるクラスターと 32、44、56 個の水分子からなる氷モデルを作成した。水クラスターは MP2/6-311++G(d,p) または PBE/6-311++G(d,p) により各水分子の個数において最安定になる構造のクラスターを作成し、吸着エネルギーが最も高くなる場所に CO 分子を配置した、構造最適化を行った。氷モデルでは 8 個の水分子を含む単位格子を周期境界条件の下で最適化し、スーパーセル法により水分子が 32、44、56 個になるように取り出し周期境界条件を外した後に CO 分子を吸着させた。このモデルでは 2 層の bilayer からなっており、CO 分子が吸着していない方の bilayer を固定して構造を最適化した。本研究ではファンデルワールス力の多体効果を水クラスターまたは氷に対する CO 分子の吸着エネルギー (V_{total}) と各水分子と CO 分子の吸着エネルギーの総和 ($\sum_i V_i$) の比で比較した。

【結果・考察】 Table 1. は MP2 で計算した場合の 2 個から 8 個の水分子からなるクラスター表面に吸着した CO 分子の相互作用の比率 ($V_{\text{total}}/\sum_i V_i$) および各クラスターの双極子モーメントである。Table より用意した全てのクラスター表面において V_{total} が $\sum_i V_i$ より大きくなった。 $V_{\text{total}}/\sum_i V_i$ が大きい場合はクラスター水分子 1 個の双極子モーメント (2.19 D) に比べて大きくなっていることがわかる。これはクラスター内の水分子が双極子モーメントを誘起し、 V_{total} を大きくしたこと考えられる。

Table 1. The rate of the interaction and the dipole moment for each water cluster composed of 2 to 8 water molecules.

水分子数	2	3	4	6	8
$V_{\text{total}}/\sum_i V_i$	1.16	1.04	1.03	1.10	1.08
双極子モーメント (D)	3.30	1.01	0.0	2.79	0.0

【参考文献】

- [1] Al-Halabi, A., Fraser, H. F., Kroes, G. J., & van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.*, **422**, 777 (2004)
 [2] Kroes, G. J., & Clary, D. C., *J. Phys. Chem.*, **96**, 7079 (1992)