

超球面探索法と熱力学シミュレーションを用いた水素結合クラスターの構造解析

(東北大院理) ○前田 理、大野公一

(smaedaqpc@mail.tains.tohoku.ac.jp)

【序】水素結合クラスターの構造には高い関心が持たれており、実験と理論の両面から、非常に広範に研究が進められている。水素結合は化学結合に比べてずっと弱く、低温でも容易に構造転移が起こりえるため、系の最安定構造だけから有限温度における構造を議論することはできない。モンテカルロ計算や MD 計算によってポテンシャル面をグローバルに探索することが必要となるが、これらの計算量は膨大で、ab initio 計算によるポテンシャル面に応用することは困難である。十分信頼できるモデルポテンシャルが利用できる系であれば、これらの方法で解析が行えるが、そうでない系では、ポテンシャルを用意するところから研究を始めなければならない。

我々は、超球面探索法を開発し、10 原子程度までの系のポテンシャル面を自動的・系統的に探索することを可能にした[1]。今回、30 原子程度までの水素結合クラスターの ab initio のポテンシャル面上の局所構造を高速探索する問題に本手法を応用し、得られた構造のデータベースに基づく熱力学シミュレーションによって、有限温度におけるクラスター構造の議論を行った[2]。

【方法】安定構造近傍のポテンシャルは調和関数で近似できるが、別の異性体や解離へと向う方向では、実際のポテンシャルは調和関数から下方に歪む。超球面探索法では、非調和下方歪みを化学反応の兆候として追跡することによって、安定構造から始まる反応経路を追跡する。つまり、反応経路を辿って次々と芽づる式に安定構造と遷移構造を探索することができる。これまで、燃焼化学や星間反応などで重要な系について、エネルギーの高い構造も探索するアルゴリズムを用いてきたが[1]、今回、低エネルギー領域の局所構造だけを効率よく探索するアルゴリズムを用いた。また、高い内部エネルギーを持つが、高温で自由エネルギーが低くなる構造も見逃さないように、様々な温度における低自由エネルギー領域を探索するアルゴリズムを導入した[2]。

【結果】今回、非常に詳細に研究されている水八量体に適用した。まず RHF 法のポテンシャル面に適用し、B3LYP 法と MP2 法で構造とエネルギー値を改善して、164 個の局所構造を得た。図 1(a)に示した構造のエネルギー分布から、様々なエネルギー領域を探索できていることが分かる。図 1(b)に、これらの構造と熱力学シミュレーション[3]によるサイコロ型と二重リング型の存在確率の温度依存性を示す。図 1(b)は、低温における

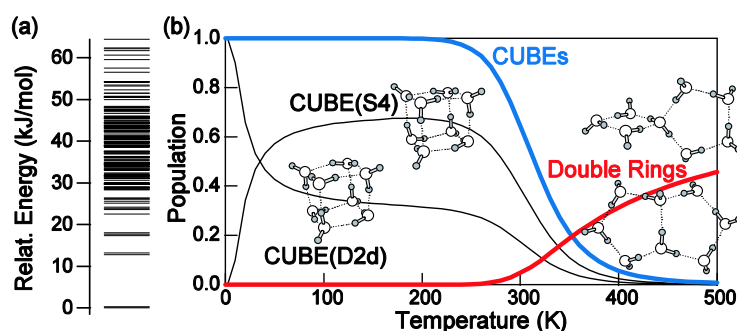


図 1、(a) 超球面探索法で得た 164 個の局所構造のエネルギー分布と(b) それらを用いた熱力学シミュレーションによるサイコロ型と二重リング型のポピュレーションの温度依存性。

D2d および S4 構造の観測[4,5]とそれを支持するモンテカルロ計算[6]、および、高温での二重リング型の重要性を示すモンテカルロ計算[7]を良く再現している。

【結論】本手法によって、有限温度における水素結合クラスターの構造を議論できることを示した。本手法は非常に高効率であるため、ab initio のポテンシャル面に直接適用可能であり、今後、信頼できるモデルポテンシャルが存在しない様々な系、例えば、任意の原子・分子の溶媒和クラスター、電荷や孤立電子対を持った水素結合クラスターなどへの応用が期待できる。

【参考文献】 [1] (a) Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.; (b) Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742.; (c) Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933. [2] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, (in press). [3] Wales, D. J.; et al. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1. [4] Buck, U.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578. [5] Gruenloh, C. J.; et al. *Science* **1997**, *276*, 1678. [6] Tharrington, A. N.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7380. [7] Miyake, T.; Aida, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 215.