

## 2P41

### 超球面探索法を用いた $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-6)$ クラスターの構造と Li-F 結合切断反応経路の解析

(東北大理・東北大院理) 長田有人・前田理・渡辺暢・大野公一

osada@mail.tains.tohoku.ac.jp

【序】水素結合クラスターの構造解析は近年盛んに行われており、中でもアルカリハライドの水和クラスターについては実験、理論の両面で研究が行われている。 $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n$  については、いくつかの構造が最適化計算により報告されているが[1]、有限温度での構造を議論するためには、ポテンシャル面上で多数の安定構造を系統的に見出す必要がある。これにはモンテカルロ計算や MD 計算を行う必要があるが、膨大な計算量のため *ab initio* 計算では困難であり、信頼できるモデルポテンシャルが存在する系でなければ不可能であった。最近我々が開発した超球面探索(SHS)法[2]によって、多数の安定構造を効率的かつ系統的に探索することが可能になったため、*ab initio* ポテンシャル面に基づいた有限温度での水素結合クラスターの構造解析が可能になった[3]。今回、SHS 法を  $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-6)$  に応用して、有限温度での LiF 分子の水和構造と Li-F 結合切断反応経路を解析した。

【方法】安定構造の周囲のポテンシャルは調和近似できるが、遷移状態や解離極限へ向かう方向では、実際は調和近似から下方に歪む。SHS 法はそうした非調和下方歪み(ADD)を超球面上の極小点として検出し追跡することで、反応経路を辿る手法である。本研究では、 $\text{LiF}(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-6)$  に SHS 法を適用して、多数の安定構造を系統的に探索し、Li-F 結合が切断される反応経路の解析、熱力学シミュレーションを用いた有限温度での構造の議論を行った[4]。

【結果】本手法を RHF 法のポテンシャル面に応用、B3LYP 法と MP2 法で構造とエネルギー値を再計算し、計 151 個の安定構造を得た。図 1 に各サイズ  $n$  での最安定構造、図 2 に各サイズで得られた全安定構造のエネルギー値の分布を示す。得られた構造には Li-F 結合が電荷分離したものも多数確認されたため、電荷分離した構造と電荷分離していない構造とを結ぶ反応経路を調べたところ、活性化エネルギーは気相での Li-F 結合エネルギーに比べて非常に小さいことが分かった。また、得られた 151 個の構造に基づく熱力学シミュレーションを行ったところ、 $n = 5$  を境に構造の変化が見られた。

[1] Upadhyay, D. M.; Mishra, P. C. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1336

[2] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.

[3] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A*:(in press).

[4] Wales, D. J.; et al. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1.

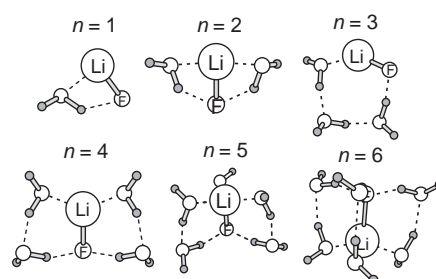


図 1、各サイズ  $n$  での最安定構造

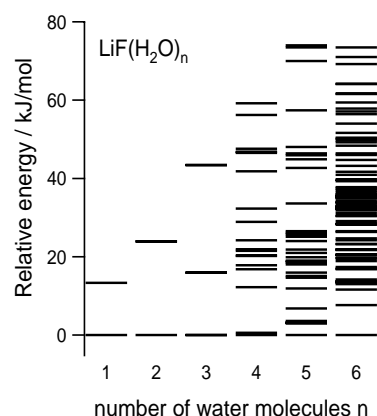


図 2、各サイズ  $n$  での全安定構造のエネルギー値の分布 (最安定構造を基準とした相対値)