

## 超球面探索法による水素結合クラスター構造 の系統的探索と熱力学解析に基づく構造転移

(東北大院理<sup>1</sup>・東北大理<sup>2</sup>)○前田理<sup>1</sup>、Luo Yi<sup>1</sup>、長田有人<sup>2</sup>、大野公一<sup>1</sup>

【序論】水素結合クラスターは、溶液、溶液表面、または、エアロゾルなどの微視的なモデルとして注目されており、それらの構造に関して、実験と理論計算の両面から盛んに研究が行われている。水素結合クラスターは、非常に狭いエネルギー範囲に膨大な数の構造異性体を持ち、温度変化に伴って自由エネルギー的な安定性の順位が大きく変動する。さらに、水素結合は化学結合に比べてずっと弱く、容易に組み変わることができるため、安定性の順位の変化によって構造転移が起こってしまう。従って、理論計算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するためには、様々な温度領域において自由エネルギーの低い安定構造(EQ)を系統的に探索しなければならない。これにはポテンシャルエネルギー表面(PES)全体を調べる必要があり、モンテカルロ計算やMD計算が用いられてきた。しかし、 $3N-6$ 個( $N$ は原子数)の変数を持つ多次元関数であるPES全体をこれらの手法で調べ上げるには膨大な計算量が必要なため、20原子程度(水七量体程度)以上からなるクラスターの場合には、簡便な静電モデルポテンシャルが用いられている。従って、信頼できるモデルポテンシャルが利用できる系についてのみ、様々な構造を考慮した十分な解析を行うことができる、というのが現状である。

我々は、超球面探索法を開発し[1-3]、PES全体を自動的かつ系統的に探索する問題に応用してきた。超球面探索法は、「EQから始まる反応経路が、非調和下方歪み(ADD)として検出し追跡できる」、という原理に基づいて、EQから反応経路を辿ってエネルギーの高い方へとPESを上ることを可能にした手法である。つまり本手法を用いると、モンテカルロ計算におけるランダムな手続きやMD計算における振動といったコストのかかる部分を省略し、直接反応経路を辿って次々とEQを見つけ出し、PES全体を調べることができる。これまで、エネルギーの低いEQだけでなく、高エネルギーのものや反応の遷移状態も含めて探索し、PESのグローバル反応経路地図を作成する問題に本手法を応用してきた。最近、追跡するADDを出発点(EQ)において選別することによって低障壁の経路のみを追跡し、低エネルギー領域を高速探索するアルゴリズムを開発し[4]、クラスターの構造解析に応用した。

【方法】EQの周囲のポテンシャルは調和関数で近似できるが、遷移状態や解離極限へと向かう方向では、実際のポテンシャルは調和ポテンシャルから下方に歪む。従って、このADDを化学反応の兆候として検出し追跡すれば、EQから始まる反応経路を辿ることができると考えられる。ADDは、調和ポテンシャルの等エネルギー面上において、調和エネルギーと実際のエネルギー値を比較することによって求めることができる。このとき、基準座標 $Q_i$ に対応する固有値 $\lambda_i$ の平方根で加重した座標 $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$ を用いると、調和ポテンシャルの等エネルギー面はまん丸の超球面になる。超球面探索法では、EQを中心とし $q_i$ を軸とする超球面上のエネルギー極小点としてADDを検出し、球面の半径を広げながらADDを追跡することによって、EQから始まる反応経路を辿ることができる。グローバル反応経路地図を作成するときには、EQの周囲の全てのADDを逐次最適化消去法[2]によって求めなければならないが、今回は、エネルギーの低いEQへと導く障壁の低い経路だけを得ることが目的なので、この場合、ADDの大きなものだけに着目するように逐次最適化消去法を簡略化することができ、計算量を大幅に減らすことができた[4]。

超球面探索法によって得られたEQのデータベースを用いた熱力学シミュレーションを行い、温度変化に伴う構造転移について解析した。このとき、各温度における構造のポピュレーションをSuperposition Approach (SPA) [5]によって計算し、プロットすることによって、クラスター構造の温度依存性を得た。

【結果】 $(\text{H}_2\text{O})_8$ と $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_8$ への適用結果を示す。どちらの場合にも、まずRHF/6-31G計算のPESに本手法を適用し、181個および174個の安定構造を得た。次に、B3LYP/6-311+G\*\*

または B3LYP/6-31+G\*\*計算によって構造を改善し、最後に、MP2/6-311++G(3df, 2p)計算でエネルギー値を改善した。最終的に、MP2/6-311++G(3df, 2p)//B3LYP/6-311+G\*\*または//B3LYP/6-31+G\*\*計算で、164 個および 168 個の EQ を  $(\text{H}_2\text{O})_8$  と  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_8$  についてそれぞれ得た。

得られた全ての構造におけるエネルギー値と調和振動解析結果、および、SPA 法を用いた熱力学シミュレーションの結果を図 1 に示す。 $(\text{H}_2\text{O})_8$  については、低温分子線を用いた実験により、 $D_{2d}$  および  $S_4$  対称のサイコロ型が共に観測されているが[6,7]、今回の結果はそれを再現している。また、モデルポテンシャルを用いたモンテカルロ計算[8,9]では、温度が上昇するとサイコロ型から二重リング構造へと転移することが示されているが[9]、それも再現できている。これらのモンテカルロ計算では、 $10^9$  のオーダーの計算が必要であったが[8,9]、今回、 $10^5$  のオーダーの計算でこれらを十分再現できおり、4 桁もコストを改善することができた。

プロトン化水クラスターには、 $\text{H}_3\text{O}^+$  または  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  という二種類のイオンコアを持つ構造が存在する。単純なモデルポテンシャルではこれらを共に記述することが難しく、これまでのモンテカルロ計算ではどちらか片方の安定性が不正確に強調されてしまっている[10,11]。今回、*ab initio* 計算の PES に本手法を応用することで、両方をバランスよく考慮した解析を行うことができた。Ar メッセンジャー法を用いて生成した低温クラスターでは、 $\text{H}_5\text{O}_2^+$  コアの五員環構造が観測されているが[12]、図 1(b)はこれを再現している。また、約 170 K のクラスターでは、 $\text{H}_5\text{O}_2^+$  コアの五員環構造だけでなく他の構造も共存していることが示唆されており[13]、さらに高温になると鎖状構造が主に観測されている[14]。図 1(b)は、これらの異なるグループによる三つの実験結果を完璧に再現することができている。

現在、水分子だけではなく、他の分子を含んだ溶媒和クラスター  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$  への応用も進めており、当日はそれらも含めて報告する。

【参考文献】 [1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277. [2] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742. [3] Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933. [4] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4527. [5] Wales, D. J.; et al. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1. [6] Buck, U.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578. [7] Gruenloh, C. J.; et al. *Science* **1997**, *276*, 1678. [8] Tharrington, A. N.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7380. [9] Miyake, T.; Aida, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 215. [10] Hodges, M. P.; Wales, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 279. [11] Christie, R. A.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8376. [12] Headrick, J. M.; et al. *Science* **2005**, *308*, 1765. [13] Jiang, J. C.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1398. [14] Miyazaki, M.; et al. *Science* **2004**, *304*, 1134.

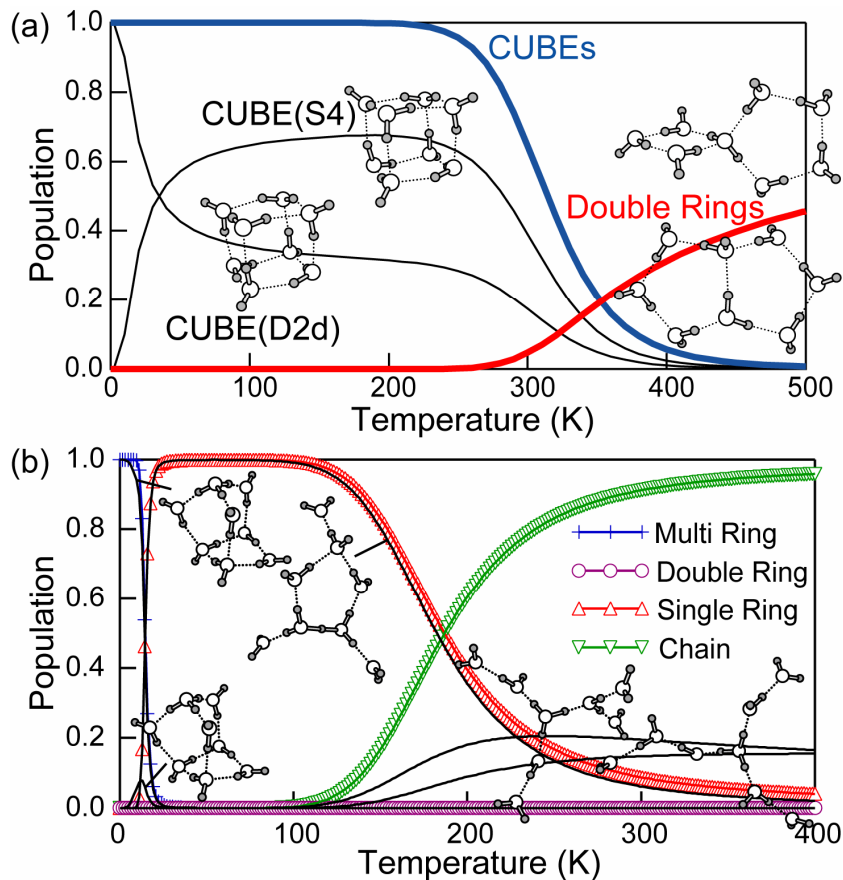


図 1、(a)  $(\text{H}_2\text{O})_8$  クラスター構造の温度依存性、および、(b)  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_8$  クラスター構造の温度依存性