(LiF)_n クラスターのイオン分解の理論的取り扱い

(1983 年 10 月 21 日 受理)

加藤 博史*・丹羽 淳・平尾 公彦

フッ化リチウム蒸気の質量分析実験では (LiF)_n の電子衝撃によって主として Li_nF_{n-1}⁺ イオンが生成するという興味ある結果が得られている。本報では, (LiF)_n クラスター ($n \leq 4$) とその分解生成物 Li_nF_m ($m < n \leq 4$) およびそのイオン (LiF)_n⁺, Li_nF_m⁺ を 3-21 G* 基底でエネルギー勾配法により, それぞれの最適構造を求めた。さらに, 各イオンの出現電圧の値を計算し, (LiF)_n → Li_nF_{n-1}⁺ + F + e が小さい出現電圧の値をもつなど実験と良好な一致をみた。とくに LiF, Li₂F₂ とそのイオンについては, 基準振動の計算, CI 計算をすすめ, LiF, Li₂F₂ のイオン解離の解釈に興味ある結果を得た。すなわち, LiF の垂直イオン化状態は Li⁺ + F 解離への連続状態に近いこと, 著者らの求めた Li₂F₂⁺ の構造は, Li₂F⁺ + F への解離の遷移状態にあることがわかった。

1 ま え が き

(LiF)_n のクラスターの存在が認められているフッ化リチウムの蒸気相における質量分析の実験結果では, 検出イオン種について興味ある結果が得られている^{1)~5)}。すなわち, (LiF)_n を母分子とするイオンとして Li_nF_{n-1} のイオンは検出されているが, Li_nF_m ($m < n-1$) のイオンや (LiF)_n⁺ イオンはいまだ観測されていない。また, 各種のイオンの出現機構としてはつぎのように考えられている。なお, 下式のカッコ内のイオンについてはいまだ異論のあることを示している⁵⁾。

なお, Li₄F₃⁺ のイオンは文献 1) にのみ検出の報告がある。これらイオンのイオン強度については, Li₂F⁺ > Li⁺ > LiF⁺ > Li₃F₂⁺ > Li₄F₃⁺ という結果がほぼいずれの報告でも提出されている。

フッ化リチウムのこの実験結果に対し, 水素化リチウムの系については, Wu, Ihre らの実験では Li₂H⁺, Li₂H₂⁺ など比較的小さな化合物が検出されているにすぎない⁶⁾。一方, 紀本らの Li_n クラスター生成の実験では, 副次的反応で生成したイオン種とし

て Li_{2n}H, Li_{2n}H_{2n} のイオンが検出されたが, (LiH)_n⁺ や Li_nH_{n-1}⁺ などのイオンは検出されていない⁷⁾。この実験と関連し, 水素化リチウムのクラスターについての 5-21 G 基底による著者らの計算結果も, Li_nH, Li_nH₂ のイオンの出現電圧は, Li_nH_n, Li_nH_{n-1} のイオンよりかなり小さいという結果を与え, 紀本らの実験結果と一致した⁸⁾。この水素化リチウムについての結果は, フッ化リチウムの上記の傾向と明らかに異なっている。

そこで著者らは, (LiF)_n ($n \leq 4$) のクラスターとその分解生成物およびその陽イオンについて 3-21 G* (フッ素原子に Polarization Function (exponent=0.09) を付加) の基底を用い, エネルギー勾配法⁹⁾で, 最安定構造を求める計算を行なった。なお, 奇電子系については UHF 法¹⁰⁾で計算した。以上の計算結果から, フッ化リチウムのいろいろなイオンの出現電圧を評価し, 質量分析の実験結果との対応を試みた。

なお, フッ化リチウム系では, LiF¹¹⁾, (LiF)₂¹²⁾, (LiF)₃¹³⁾¹⁴⁾,

- 名古屋大学教養部化学教室, 464 名古屋市千種区不老町
- 1) J. Berkowitz, W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **29**, 653 (1958).
 - 2) R. I. Porter, R. C. Schoomaker, *ibid.*, **29**, 1070 (1958).
 - 3) J. Berkowitz, H. A. Tasman, W. A. Chupka, *ibid.*, **36**, 2170 (1962).
 - 4) R. Mahazzabi, A. Searcy, *Int. J. Mass. Spectr.*, **24**, 469 (1977).
 - 5) R. T. Grimley, J. A. Forsman, Q. Grindstuff, *J. Phys. Chem.*, **82**, 632 (1978).

- 6) H. R. Ihre, C. H. Wu, *Chem. Phys.*, **63**, 1605 (1975); **66**, 4356 (1977).
- 7) K. Kimoto, I. Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42**, 2071 (1977); K. Komoto, I. Nishida, I. Takahashi, *Jpn. Appl. Phys.*, **19**, 1821 (1980).
- 8) H. Kato, K. Hirao, I. Nishida, K. Kimoto, K. Akagi, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3391 (1981).
- 9) HONDO (IMS Version), by M. Dupuis, J. Rye, H. K. King, Q. C. P. E., Indiana Univ., 1976, Program 336.
- 10) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 571.
- 11) K. Ohno, K. Morokuma, *Quantum Chemistry Literature Data Base*, Elsevier, Amsterdam (1982).
- 12) A. F. Boldyrev, V. G. Solomonik, V. G. Zakzhevskii, Q. P. Charkin, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 58 (1980).
- 13) M. Rupp, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta*, **46**, 117 (1977).
- 14) P. N. Swepston, H. L. Sellers, L. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, **74**, 2372 (1981).

(LiF)₄¹³⁾ についてすでに非経験的計算が行なわれているが、最近の計算でも関連化合物の分解生成物についての系統的な取り扱いはいはされていない。

2 Li_nF_m ($m \leq n \leq 4$) とそのイオンの構造と電子状態

Li_nF_m ($m \leq n \leq 4$) とその陽イオンの最安定構造は図1に示し、全電子エネルギー (a. u. 単位) と垂直¹⁵⁾、断熱イオン化エネルギー (I_{vet} , I_{ad} : eV 単位) を表1に示した。

Li_nF_m とその陽イオンの構造については、図1に示したようにつぎの特徴がある。(LiF)_n ($n \geq 2$) 系では、その環状構造が中性およびイオンでほぼ保持されているが¹⁶⁾、中性分子では、最隣接の Li-Li 間距離、 $R(\text{Li-Li})$ は $R(\text{F-F})$ より短い、(LiF)_n⁺ では、これが逆となる。これは、中性分子で F 原子間の負電荷の反発が強く遠距離にまでおよんでいたものが、イオン化によって、F-F 間の反発は相対的に減少し、一方、Li-Li 間の陽電荷の反発は相対的に増大したことを示している。

Li_nF_m ($m < n$) 系のクラスターでは、一般に (LiF)_n のもつ環状構造は保持されていない。Li_nH_m についてのさきの計算では⁹⁾、環状構造がほぼ保持されたのと大きく異なった結果である。たとえば、Li₃F₂¹⁷⁾ はいずれも直線構造が安定となり、Li₃F では非平面の C_{3v} 型、Li₃F⁺ は中心に F 原子が位置する D_{3h} 型が安定であり、Li₄F、Li₄F⁺ では、F 原子を中心とする Td 構造に近い C_{3v} 型が最安定となるなど、これらの化合物では Li⁺δF⁻δ のイオン性が強く、共有結合にみられる結合の指向性が弱まり、その構造は“柔軟性”をもっている (たとえば、Li₃F₂⁺ では直線構造のエネルギーは C_{2v} 型よりわずかに 0.0010 a. u. 安定であるにすぎず、Li₄F₃⁺ では直線構造が C_{2v} 型より 0.0002 a. u. 安定という結果が得られている)。

表1には垂直、断熱イオン化エネルギーの計算値を示したが、

Table 1 Total energy (a. u.) and ionization energy (eV): I. P.

M	Total energy (a. u.)		I. P. (eV)	
	(M)	(M ⁺)	I_{ad} ^{a)}	I_{vet} ^{a)}
Li	-7.3815	-7.1871	5.29	—
F	-98.8720	-98.1254	20.32	—
LiF	-106.3985	-106.0671	9.02	9.53
Li ₂ F ₂	-212.9052	-212.5437	9.84	11.99
Li ₂ F	-113.8366	-113.7040	3.60	4.34
LiF ₂	-205.2655	-204.8709	10.74	—
Li ₃ F ₃	-319.4150	-318.9318	13.15	14.32
Li ₃ F ₂	-220.3041	-220.1981	2.88	2.89
Li ₃ F	-121.2215	-121.0878	3.64	—
Li ₄ F ₄	-425.9106	-425.4302	13.07	13.52
Li ₄ F ₃	-326.8106	-326.6868	3.37	3.38
Li ₄ F ₂	-227.6820	-227.5619	3.27	3.47
Li ₄ F	-128.6162	-128.4624	4.19	—

a) I_{ad} means the adiabatic ionization energy and I_{vet} means the the vertical one.

- 15) 垂直イオン化エネルギーは、基底状態の原子配置を基にし UHF 法により計算した。
 16) 文献 14) では Li₄F₄ では Td 型が D_{4h} 構造よりわずかに安定となっている。
 17) Li₄F₃ の直線構造は収束値が得られず、図1には C_{2v} 構造を示す。

Fig. 1 Optimized geometries of Li_nF_m ($m \leq n \leq 4$) and their cations

Values are bond distances in Å and bond angles in degree.

Table 2 Atomic charge and atomic spin density

	Atomic charge				Atomic spin density			
	Li ₁	F ₁	Li ₂	F ₂	Li ₁	F ₁	Li ₂	F ₂
LiF	2.168	9.832						
LiF ⁺	2.064	8.930			-0.013	1.013		
Li ₂ F ₂	2.221	9.778						
Li ₂ F ₂ ⁺	2.144	9.356			-0.034	0.534		
Li ₂ F	2.631	9.737			0.512	-0.023		
Li ₂ F ⁺	2.114	9.771						
LiF ₂	2.175	9.412			-0.042	0.521		
LiF ₂ ⁺	2.070	8.965						
Li ₃ F ₃	2.255	9.745						
Li ₃ F ₃ ⁺	2.186	9.481			-0.009	0.342		
Li ₃ F ₂	2.572	9.765	2.325		0.471	-0.011	0.078	
Li ₃ F ₂ ⁺	2.238	9.769	2.112					
Li ₃ F	2.760	9.721						
Li ₃ F ⁺	2.426	9.723			0.336	-0.009		
Li ₄ F ₄	2.255	9.745						
Li ₄ F ₄ ⁺	2.211	9.539			-0.022	0.272		
Li ₄ F ₃	2.666	9.740	2.215	9.758	0.551	-0.029	-0.023	0.000
Li ₄ F ₃ ⁺	2.098	9.770	2.243	9.776				
Li ₄ F ₂	2.626	9.749						
Li ₄ F ₂ ⁺	2.380	9.740			0.261	-0.022		
Li ₄ F	2.968	9.629	2.801		1.208	-0.073	-0.045	
Li ₄ F ⁺	2.038	9.738	2.741					

(LiF)_n ではその値がほぼ 10 eV 程度であるのに対し, Li_nF_m ($m < n$) では値はかなり減少し, ほぼ 3~4 eV の値となる。この傾向は水素化リチウムの系についての結果と同じ傾向であり⁸⁾, この理由は, つぎのように考察できる。

表 2 に各化合物の原子の電子密度と奇電子系化合物の原子のスピン密度の計算値を示した。(LiF)_n 系の化合物ではイオン化にともない F 原子の負電荷が大きく減少するとともに, 奇電子すなわちスピン密度も同じく F 原子位置で大きな値を示す。一方, Li 原子では原子電荷の変化も小さく, スピン密度の値も小さい。なお, F 原子のスピン密度はその π 原子軌道にほぼ局在化している。これらの結果は, (LiF)_n 化合物のイオン化は F 原子の π 軌道が大きく関与していることを示しており, そのイオン化エネルギーは必然的に大きな値となる。

Li_nF_m ($m < n$) の化合物では, イオン化にともない, Li 原子の電荷が大きく減少し, そのスピン密度も Li 原子位置で大きい。なお, この場合スピン密度は Li 原子の s 原子軌道の寄与が大きく, Li_nF_m ($m < n$) 化合物のイオン化には Li 原子の s 軌道が大きく関与し, これらのイオン化エネルギーも小さくなる。また, 非等価な Li 原子をもつ C_{3v} 型の Li₄F では, 等価な 3 個の Li 原子と異なる Li 原子でイオン化による変化が大きく, かつその変化も局在性があるらしい。

このように, (LiF)_n と Li_nF_m のイオン化エネルギーの大きな差は, イオン化が特定の原子種に限定されていることから説明できる。

3 質量分析の実験結果との比較

まえがきでフッ化リチウムの蒸気相での質量分析の結果にふれたが, これらの一連の実験結果について Grimley らはつぎのように要約している⁹⁾。

1) フッ化リチウムの蒸気中での Li 単独原子の存在量は小さく, Li 原子の Li⁺ イオンへの寄与はほとんどない。

2) Li⁺ イオンの source は LiF が主で, Li₂F₂ の寄与は数パーセントにすぎない。

3) Li⁺ イオンと LiF⁺ イオンは同じ source よりつくられる。

4) LiF⁺ イオンに対する Li₂F₂ の寄与は小さい。

5) LiF⁺, Li₂F⁺, Li₃F₂⁺ イオンの source はそれぞれ異なる分子種で, それぞれ LiF, Li₂F₂, Li₃F₃ である。

以上は, 著者らの計算と比較できる部分を示したものであるが, 表 1 のエネルギー値を用いて, 各種のイオン反応の反応熱を表 3 にまとめた。また, 質量分析の実験ととくに関連のある分解生成物の出現電圧の計算値とその実験値を表 4 に示した¹⁸⁾。表 3 の値から, まず反応熱の大きいイオンは実験的にも検出されていない。さらに, 表 4 の結果を図示したのが, 図 2 であるが, 計算値は実験値よりいずれも 2~3 eV 小さな値ではあるが, 実験で検出されている Li⁺, LiF⁺, Li₂F⁺, Li₃F₂⁺, Li₄F₃⁺ の出現電圧の計算値は (LiF)_n ごとに図示するとほぼ 9~10 eV の区域に限定され, 他のイオン種の値よりかなり小さく, Li⁺, LiF⁺, Li_nF_{n-1}⁺ ($n \geq 2$) が出現しやすいという実験結果とよい一致を示している。

さらに, 上記イオン以外の比較的出現電圧の小さいイオン種は, いずれも他の (LiF)_n の分解イオンと同じものが多い。たとえば (LiF)_n ($n \geq 2$) をイオン源とする Li⁺ イオンの出現電圧はほぼ 12 eV, LiF⁺ はほぼ 12.5 eV である。ただしいずれも LiF からの出現電圧の値より大きく, (LiF)_n ($n \geq 2$) が Li⁺, LiF⁺ のイオン源となる可能性は小さい。したがってこれらのイオンのイオン強度は母体の (LiF)_n の気相中の存在比に比例していると考えら

18) いうまでもないが, イオン反応熱の計算では関連化合物の断熱イオン化エネルギー, 出現電圧の計算では, その垂直イオン化エネルギーを用いた。

Table 3 Calculated heats of reaction(eV) ; ΔE

	ΔE
$\text{LiF} \longrightarrow \text{LiF}^+$	9.02
$\longrightarrow \text{Li}^+ + \text{F}$	9.24
$\longrightarrow \text{Li} + \text{F}^+$	24.26
$\text{Li}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{F}_2^+ + \text{F}$	8.96
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}_2^+$	11.31
$\longrightarrow \text{LiF}^+ + \text{LiF}$	11.96
$\longrightarrow \text{Li}^+ + \text{LiF}_2$	12.31
$\longrightarrow \text{LiF}_2^+ + \text{Li}$	17.76
$\text{Li}_3\text{F}_3 \longrightarrow \text{Li}_3\text{F}_3^+ + \text{F}$	9.39
$\longrightarrow \text{LiF}^+ + \text{Li}_2\text{F}_2$	12.05
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{LiF}$	12.12
$\longrightarrow \text{Li}^+ + \text{F} + \text{Li}_2\text{F}_2$	12.26
$\longrightarrow \text{Li}_3\text{F}_3^+$	13.15
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}_2^+ + \text{LiF}$	14.35
$\longrightarrow \text{Li}_3\text{F}^+ + 2\text{F}$	15.87
$\longrightarrow \text{LiF}_2^+ + \text{Li}_2\text{F}$	19.25
$\text{Li}_4\text{F}_4 \longrightarrow \text{Li}_4\text{F}_4^+ + \text{F}$	9.57
$\longrightarrow \text{LiF}^+ + \text{Li}_3\text{F}_3$	11.66
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{F} + \text{Li}_2\text{F}_2$	11.68
$\longrightarrow \text{Li}^+ + \text{F} + \text{Li}_3\text{F}_3$	11.88
$\longrightarrow \text{Li}_3\text{F}_2^+ + \text{LiF}_2$	12.83
$\longrightarrow \text{Li}_4\text{F}_4^+$	13.07
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}_2^+ + \text{Li}_2\text{F}_2$	14.05
$\longrightarrow \text{Li}_4\text{F}_2^+ + 2\text{F}$	16.45
$\longrightarrow \text{Li}_4\text{F}^+ + 3\text{F}$	22.64

Table 4 Calculated appearance potentials ; A. P.

	A. P. (eV)	
	Calc.	Expl.
$\text{LiF} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{F}$	9.24	11.5 ^{a)} , 11.8 ^{b)}
$\longrightarrow \text{LiF}^+$	9.53	11.3, 11.8
$\text{Li}_2\text{F}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{F}_2^+ + \text{F}$	9.69	11.5, 13.0
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}_2^+$	11.99	
$\longrightarrow \text{Li}^+ + \text{LiF}_2$	12.31	
$\longrightarrow \text{LiF}^+ + \text{LiF}$	12.48	
$\text{Li}_3\text{F}_3 \longrightarrow \text{Li}_3\text{F}_3^+ + \text{F}$	9.40	— 12.3
$\longrightarrow \text{Li}^+ + \text{F} + \text{Li}_2\text{F}_2$	12.26	
$\longrightarrow \text{LiF}^+ + \text{Li}_2\text{F}_2$	12.56	
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{LiF}_2$	12.86	
$\longrightarrow \text{Li}_3\text{F}_3^+$	14.32	
$\text{Li}_4\text{F}_4 \longrightarrow \text{Li}_4\text{F}_4^+ + \text{F}$	9.58	
$\longrightarrow \text{Li}^+ + \text{F} + \text{Li}_3\text{F}_3$	11.88	
$\longrightarrow \text{Li}_3\text{F}_2^+ + \text{LiF}_2$	12.17	
$\longrightarrow \text{LiF}^+ + \text{Li}_3\text{F}_3$	12.18	
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{F} + \text{Li}_2\text{F}_2$	12.42	
$\longrightarrow \text{Li}_4\text{F}_4^+$	13.52	
$\longrightarrow \text{Li}_2\text{F}_2^+ + \text{Li}_2\text{F}_2$	14.71	

a) Ref. 3.

b) Ref. 5.

れるが、平衡定数の計算は行なわなかった。

また、 $(\text{LiF})_n$ ($2 \leq n \leq 4$) のイオン化エネルギーは表 1, 図 2 に示すように、12~14eV の範囲にあるが、そのイオン種 $(\text{LiF})_n^+$ は質量分析では検出されていない。 $(\text{LiF})_2$ についてさらに詳しく後で述べるが、表 1 の値からつぎのことがわかる。すなわち、

Fig. 2 Appearance potentials (eV) of Li_nF_m^+ ions

$(\text{LiF})_2^+ \longrightarrow \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{F}$ の解離熱は発熱で $\Delta E = 2.36$ eV, $(\text{LiF})_2^+ \longrightarrow \text{LiF}^+ + \text{LiF}$ の値は吸熱で $\Delta E = -0.64$ eV となり、 $(\text{LiF})_2^+$ は Li_2F^+ への解離の可能性がある。同様に

と計算され、 $(\text{LiF})_3^+$, $(\text{LiF})_4^+$ は検出され難く、むしろ、 Li_3F_2^+ , Li_4F_3^+ などへのイオン解離が行なわれていると予測される。

このように、 $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ ($n \geq 2$) のイオンの出現の可能性が高いことを示したが、これらイオンの出現電圧が他のイオンより特別に小さいことはつぎのように考察できる。 $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($m < n$) の出現電圧 A_p は $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$ のイオン化エネルギー I_p , F 原子の解離エネルギー D ($\text{Li}_n\text{F}_{n-1} - \text{F}$) とつぎの関係にあることはよく知られている。

$$A_p(\text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+) = I_p(\text{Li}_n\text{F}_{n-1}) + D(\text{Li}_n\text{F}_{n-1} - \text{F})$$

表 1 に示すように $I_p(\text{Li}_n\text{F}_{n-1})$ は数 eV の値と小さく、 $D(\text{Li}_n\text{F}_{n-1} - \text{F})$ はほぼ 6 eV 程度であり、 $A_p(\text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+) \approx 10$ eV の小さい値となる。一方、 Li_nF_m ($m < n-1$) の場合では、 $I_p(\text{Li}_n\text{F}_m)$ はやはり、数 eV の値であり、1 個の F 原子の解離にもやはり 6 eV 程度のエネルギーが必要である。しかし、解離した F 原子の F_2 分子形成による安定化はほぼ 1 eV (SCF 法では F_2 の解離エネルギーは負となる) に過ぎず、1 個以上の F 原子解離には、大まかにいって $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+$ の出現電圧にほぼ F 原子 1 個あたり数 eV の値が加わることになり、それらイオンの出現電圧は急速に大きくなる。これに対し水素化リチウムの場合、 $I_p(\text{Li}_n\text{H}_m)$ ($m < n$) の値はフッ化リチウムのそれとほとんど変わらないが、1 個あたりの水素原子の解離エネルギーはほぼ 2~3 eV と小さく、一方、解離水素原子の H_2 形成の安定化エネルギーはほぼ 4 eV と十分、水素原子の解離エネルギーを相殺し、この結果 Li_nH , Li_nH_2 の出現電圧は $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}$ などの出現電圧より小さくなる⁹⁾。このような理由で、フッ化リチウム系では、 $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}$, 水素化リチウム系では Li_nH , Li_nH_2 のイオンが検出されやすい

Table 5 Frequency (cm⁻¹) of normal vibration

		Calc.		Expt.
		Ours	Ref. 12)	
LiF		919	1026 ^{a)} , 944 ^{b)}	910.3
LiF ⁺		286	—	—
Li ₂ F ₂	B _{3u}	331	319, 311	—, 300 ^{c)}
	A _g	382	426, 370	—, —
	B _{3g}	589	661, 593	—, —
	B _{2u}	617	658, 606	460 ^{d)} , 570
	B _{1u}	658	739, 661	640, 655
	A _{g'}	691	773, 700	—, —
	A _{g'}	691	773, 700	—, —
Li ₂ F ₂ ⁺	B _{3u}	187	—	—
	A _g	596	—	—
	B _{3g}	333	—	—
	B _{2u}	530	—	—
	B _{1u}	729 ⁱ	—	—
	A _{g'}	483	—	—
	A _{g'}	483	—	—

a) DZRS.

b) DZHD.

c) Ref. 12.

d) A. Snelson, *J. Chem. Phys.*, 46, 3652(1967).

と考えられる。

LiF, Li₂F₂ についてさらに考察をすすめるため, これらの化合物とそのイオンの基準振動の計算を行ない, 結果は実験値, 他の計算値¹²⁾とともに表5に示した。さらに一電子, 二電子励起構造を考慮した (S+D)CI の計算, 基底状態の電子相関効果を励起状態にくりこんだいわゆる Renormalized CI 法¹⁹⁾によるイオン化エネルギーの計算値はそれぞれ表6, 7に示した。

まず, これらの結果について考察する。表5の基準振動の計算では, LiF の基準振動数は 919 cm⁻¹ で, 実験値 910 cm⁻¹¹²⁾ に他の計算値より近く, Li₂F₂ の結果も文献 12) のより精度の高い DZHD の結果に近く, いずれもほぼ満足な結果を与えている。LiF⁺ では, LiF より核間距離が伸びるとともに振動数は 286 cm⁻¹ と急減し, Li₂F₂⁺ では B_{1u} 基準振動 (Li₂F₂⁺ → Li₂F⁺

Table 6 (S+D)CI Results

	Total energy (a. u.)			
	SCF	(S+D)CI	Corr.	D(expt.) eV
LiF	-106.3985	-106.5346	0.1361	5.3(5.9)
LiF ⁺	-113.7040	-113.8353	0.1313	—
(LiF) ₂	-212.9502	-213.1635	0.2584	2.6(2.6)

19) K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 79, 5000(1983).

Table 7 Ionization energy by CI

	I. P.				
	ASCF I _{ad}	(S+D)CI		Expt.	
		I _{ad}	I _v	I _{ad}	I _v
LiF	9.02	10.28	10.80	10.94	11.50
(LiF) ₂	9.84	—	12.12	12.1	12.8

Table 8 Appearance potential by CI

		Calc. AP	Expt. AP
LiF	→ Li ⁺ + F	10.57	11.5; 11.8
	→ LiF ⁺	10.80	11.3; 11.8
(LiF) ₂	→ Li ₂ F ⁺ + F	(10.03)	11.5; 13.0
	→ (LiF) ₂ ⁺	12.12	—; —
	→ Li ⁺ + F + LiF	13.13	—; —
	→ LiF ⁺ + LiF	13.36	—; —
	→ LiF ⁺ + LiF	13.36	—; —

+F の反応経路にあたる) は負の力の定数をもつという注目すべき結果を与えている。

表6の (S+D)CI の結果では, LiF の解離エネルギー, (LiF)₂ の二量化反応のエネルギーは SCF 法よりかなり改善され, 実測値に近づいている。表7のイオン化エネルギーの結果も, SCF の結果では, 実測値²⁰⁾より 2~3 eV 小さかった計算値は, 約 1 eV の差に縮まった。なお, 表6, 7の結果を用いて計算した出現電圧の値は表8にまとめた。表8の結果も当然表4よりかなり改善されている。

質量分析の実験結果ではイオン強度は Li⁺ > LiF⁺ である。一方, 出現電圧の計算値, 実験値いずれも Li⁺ > LiF⁺ を予測する。さらに, (S+D)CI 計算による LiF, LiF⁺ のポテンシャル曲線をプロットしたのが図3であり, 図中の振動数は表5の SCF の計算値のものである。この図から, 基底状態にある LiF の垂直イオン化状態は Li⁺+F の状態より高いエネルギー値をもつ。すなわち, LiF⁺ の振動量子数約 n=6 の励起状態は Li⁺+F へのイオン解離状態に達し, LiF は垂直イオン化状態 (図ではほぼ n=10) は連続状態となり, この場合もただちに Li⁺+F へと解離する。一方, 実験値²⁰⁾では, 表7のように LiF の垂直イオン化エネルギーは 11.5 eV, 断熱イオン化エネルギー 10.9 eV, LiF⁺ の Li⁺+F への解離エネルギー約 0.4 eV である。この場合, Li⁺+F の出現電圧は実験値より 11.3 eV となり, やはり, 垂直イオン化状態は Li⁺+F 解離の連続状態の限界値付近にあって, 数値の差はあっても, 著者らの計算値による考察と一致する。

LiF⁺ と Li⁺ のイオン強度は上述のように実験的には Li⁺ > LiF⁺ であるが, 計算の上では近似的に LiF の振動波動関数と LiF⁺ のそれとの重なり積分の大きさから評価できる。図3のポテンシャル図に, n=0 の調和振動子近似の波動関数, $\Psi_{n=0}$ をプロットすると, 図4のようになる。ここで, 0点振動上の点aは, LiF の最安定状態の位置に対応し, 点bは, LiF⁺ と Li⁺+F の両ポテンシャル曲線の交わる位置の垂線上にあたる。この図から, LiF⁺ と Li⁺ の出現の確率は近似的に $\Psi_{n=0}$ の分布曲線で, 面積 cbe と面積 cbd の比にあたる²¹⁾。図上積分でこの比はほぼ

20) J. Berkowitz, C. H. Batson, G. L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, 71, 2624(1979).

Fig. 3 Potential diagrams and normal vibrations of LiF and LiF⁺ by the harmonic oscillator approximation

Fig. 4 The harmonic oscillator function of $\Psi_{n=0}$ of LiF

10:2 となり、実験値の 10:4⁵⁾, 10:2¹⁾ と同じ程度となり、妥当な結果と考えられる。

つぎに参考のために LiF, LiF⁺ の Morse 関数を求め、イオン化の Franck-Condon 因子を評価してみると²²⁾、図 5 のようになる。基底状態の振動量子数 n の増大にしたがって遷移確率の最大値をもつイオン状態の振動量子数 n' は小さくなる。ただ基底状態の振動数は、約 900 cm⁻¹ で、1000 K で $n=1$ の寄与は約 26%, $n=2$ の寄与は 1% となる。 $n=1$ の寄与を 25% と仮定して、遷移確率をプロットすると図 6 のようになるが、実測のス

Fig. 5 Potential diagrams of normal vibrations by Morse function approximation of LiF and LiF⁺ and Franck-Condon factors (intensity in figure) of the ionization

Fig. 6 The calculated ionization spectrum for LiF ($n=0, 1$) $\rightarrow$ LiF⁺ ($n'=0\sim 15$) by Morse function approximation (the intensity for LiF ($n=1$) is taken as 1/4)

- A : ($n=0$) $\rightarrow$ ($n'=15$)
 B : ($n=1$) $\rightarrow$ ($n'=15$)
 C : ($n=0$) $\rightarrow$ ($n'=0$)
 D : ($n=1$) $\rightarrow$ ($n'=0$)

ベクトル図²⁰⁾と比較して、定性的に大きな差はない。

最後に、(LiF)₂ のイオン解離の場合について考える。

(S+D)CI の結果も、Li₂F⁺ の出現電圧は最小で²³⁾、このイオンの検出されやすいという結果は SCF 法と一致するが、出現電圧の値は実測の 13.0 eV⁵⁾ にやや近づいている。(LiF)₂⁺ の垂直イオン化エネルギーは CI の結果は 12.12 eV で、実測値²⁰⁾との

21) LiF の振動励起状態の寄与は省略する。

22) K. Onomichi, H. Katô, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2577(1983).

23) Li₂F⁺ の出現電圧の計算には、断熱イオン化エネルギーを用いた。表 8 でカッコ内の数値で示した。

差 0.7 eV と SCF 法より改善された。表 5 に示したように、(LiF)₂⁺ イオンはただ 1 個の負の力の定数を持ち、該当する B_{1u} 振動の基準座標は表 5 に示したように $\text{Li}_2\text{F}^+ + \text{F}$ への反応座標と一致する。すなわち著者の求めた Li_2F_2^+ イオンの構造は遷移状態で、そのイオンはただちに解離して Li_2F^+ となるという結果となった²⁴⁾。質量分析の実験では、(LiF)₂⁺ のイオンは検出されていない実験結果や、(LiF)₂⁺ の垂直イオン化エネルギーの測定が困難である²⁰⁾—因と考えられる。

Morse 関数近似の Franck-Condon 因子の計算は神戸大学加

藤 肇博士の援助により、また CI 計算の一部は藤田裕子氏の援助があった。あわせて感謝する。計算は名古屋大学 FACOM-M-320, 分子科学研究所 HITAC-M-200 H により行なわれた。なお文部省科学研究費の補助があったことに感謝する。

24) (LiF)₂⁺ のイオン種についても、表 1 の値に近いエネルギーを持ち、異なった構造のイオンも得られているが、基準振動の計算では収束値がえられず、このイオンの同定はできない。

Special Articles on Chemistry of Fine Particles and Applications

Ab initio Calculations for the Ionic Dissociations of (LiF)_n Clusters

Hiroshi KATO*, Jun NIWA and Kimihiko HIRAO

College of General Education, Nagoya University; Furo-cho,
Chikusa-ku, Nagoya-shi 464 Japan

The interesting results were obtained by the mass spectroscopic experiments for LiF vapour. The observed main ions are $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+$ produced by the ionic dissociation of $(\text{LiF})_n \rightarrow \text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+ + e$. In view of the accumulation of the experimental information, the *ab initio* calculations are performed on Li_nF_m and Li_nF_m^+ ions ($m \leq n \leq 4$) by using the energy gradient method with the 3-21 G* base.

The geometries, ionization energies and spin densities of these compounds are discussed relating with LiF ionic bond nature. For the Li_nF_m ($m < n$) series, their geometries are "flexible" and the ionization energy values are localized within small and narrow energy region.

The calculated appearance potentials of various ions show that the $\text{Li}_n\text{F}_{n-1}^+$ ions has the smallest values among their family compounds and the experimental results can be explained.

For LiF, (LiF)₂ and their cations, we calculate the modes and frequencies of normal vibrations and (S+D)CI potentials. The dissociation mechanisms of LiF^+ and $(\text{LiF})_2^+$ ion are also discussed. The potential curve of LiF^+ has the shallow minimum with the normal vibration frequency at 286 cm⁻¹, and the vertical ionization region is near the continuum state: $\text{LiF}^+ \rightarrow \text{Li}^+ + \text{F}$. The minimized state of $(\text{LiF})_2^+$ ion is the transition state: $(\text{LiF})_2^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{F}^+ + \text{F}$. The values of Franck-Condon factor of $\text{LiF} \rightarrow \text{LiF}^+$, which is evaluated by the Morse function approximation, are presented.