

## 一般化した超球面探索法による分子集団の相対配置の最適化

(和歌山大システム工<sup>1</sup>、豊田理研<sup>2</sup>) 山門英雄<sup>1</sup>、澤田裕<sup>1</sup>、大野公一<sup>2</sup>

【序】筆者等は、これまで超球面探索法(SHS法)<sup>1)</sup>を結晶構造の予測に適用し<sup>2)</sup>、その有効性を実証してきた。本研究では、超球面探索法に要する計算時間を大幅に短縮することを目的として、原子が集まって形成する分子集団の形を固定し、その重心の並進移動と回転の自由度を与えることにより分子集団の相対配置を最適化し、また複数の局所的安定構造を自動的に探索することを試みた。このことは、超球面探索法<sup>1)</sup>に分子骨格を固定する束縛条件を導入することに相当する。

【方法】安定構造の探索には多原子系の基準座標を使用するように開発された超球面探索法を、多変数関数に対する Hessian の固有ベクトルを使うように一般化した方法<sup>3)</sup>を用いた。2 個のホルムアルデヒド分子(HCHO)について、その相対配置を探索した例を以下に示す。エネルギーの計算には、Gaussian09 を使い、計算レベルは MP2/6-31G で行った。各分子の形は、単独のホルムアルデヒド分子について上記のレベルで構造最適化を行った後に固定し、1 分子は空間に固定、もう一つの分子はその重心に 3 個、回転に 3 個の自由度を与えた上で、これら 6 個の独立変数を上記の一般化された超球面探索法により安定構造の自動探索を行った。なお、初期構造としては、2 つのホルムアルデヒド分子を分子面に垂直な方向に 5 Å ずらして積み重ねた構造から出発した。また、本手法を格子定数の最適化も含めて固体結晶に適用することも行った。

【結果と考察】図1に、分子骨格を固定したホルムアルデヒド分子 2 個について、自動探索された二つの安定相対配置((a),(b))を示す。これら(a)、(b)の配置はそれぞれ、従来理論的に存在が予想されている形<sup>4)</sup>:(a)⋯C<sub>s</sub> 型、(b)⋯C<sub>2h</sub> 平面型と対応し、束縛条件をつけて超球面探索を行う本手法の有効性が確認できる。

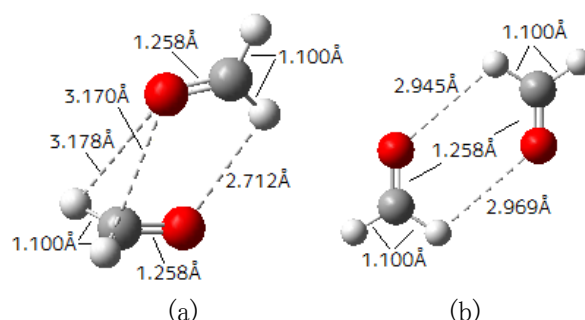


図1. 自動探索されたホルムアルデヒドの 2 種類の相対配置

また図2には、予備的な結果ではあるが、ユニットセル中に(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)F<sup>-</sup>を 2 分子置き、アンモニウムイオンの構造を正四面体型に固定したうえで初期配位(a)から出発し、本手法で探索して最初に到達して得られた構造(b)、及び比較のため現実に知られている構造(c)<sup>5)</sup>を示す。なおここでは、計算の高速化のためにエネルギーの見積りに dftb+<sup>6)</sup>を使用した。細部はさておき、相対的に正しい(現実にある)分子の相対配置に近づいてきていることが見てとれよう。

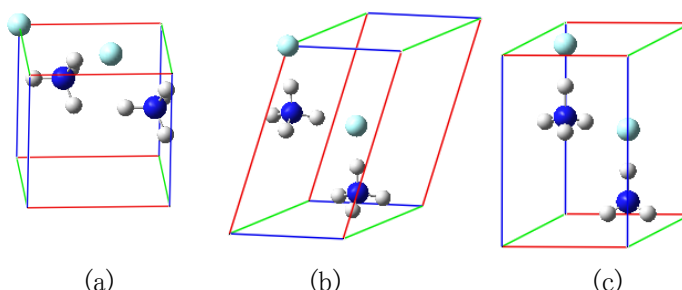


図2. 2[(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)F<sup>-</sup>]/unit について、(a):初期構造; (b):最初に得られた構造; (c):現実に知られている構造<sup>5)</sup>

### 【References】

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 384, 277; S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 5742; K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 8933
- 2) 山門英雄、時子山宏明、前田理、大野公一、分子科学討論会 2009、2P133; H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno, WATOC2011 (17-22 July 2011, Sandiego de compostela, Spain) PIII-065; Yu Sawada, Hiroaki Tokoyama, Hideo Yamakado, Satoshi Maeda, and Koichi Ohno, 14<sup>th</sup> ICQC (25-30 June, 2012, Boulder, Colorado, USA), IV.63 他
- 3) 大野公一、長田有人、前田理、分子科学討論会 2010、1E15
- 4) Jose M. Hermida-Ramo'n and Miguel A. Rios, *J. Phys Chem. A* 1998, 102, 10818
- 5) Morosin B., *Acta Crystallogr. B*, 1970, 26, 1635
- 6) B. Aradi, B. Hourahine and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111(26), 5678