

分子クラスターの構造に関する理論的研究：CO₂
(北大院理)○竹内 浩

【序】数十～数百個の原子・分子から構成されるクラスターの最安定構造をいかに高速で求めるか、この問題を解決するには、ばく大な数の安定構造の中からそれを効率的に探す必要がある。我々は、この最適化問題を解くために、クラスターに特化した構造最適化法を開発した。それにより、Lennard-Jones(LJ)クラスターの構造最適化をクラスターサイズ N が561まで実行し、6つのクラスターについて新規の最適化構造¹⁾を求めるのに成功した。さらに、ベンゼンクラスターについて計算²⁾を行い、 $N = 11, 14, 15$ では既報の構造よりも安定な構造を検出し、 $16 \leq N \leq 30$ については構造を初めて報告した。本研究では、 $N \leq 40$ のサイズの二酸化炭素クラスターについて計算を実行し、この構造と安定性を調べた。

【計算方法】 m 個の分子をクラスターの表面上で移動させるオペレーター(S_m)とクラスター内部に移動させるオペレーター(I_m)を用いて、構造最適化を実行する。移動する m 個の分子としては、それらが関与するポテンシャルエネルギーを計算し、その値が最大となる分子を主に選択する。さらに、分子の配向だけを変化させるオペレーター(O)を用いて、分子の重心がほぼ同じ位置で、配向が異なるクラスターを探索する。

構造最適化法の概要を以下に示す。^{1,2)}

- 1) ランダムに初期構造を生成し、それを準ニュートン法により局所最適化する。
- 2) 得られたクラスターに I_m オペレーターを作用させ、その構造を局所最適化する。
- 3) 最適化によりエネルギーが改善されれば、新しい構造を採用し、ステップ2に戻る。そうでない場合には、 S_m オペレーターを作用させ、構造を局所最適化する。これでエネルギーが低くなる時には、新しい構造を採用し、このオペレーターを繰り返し作用させる。
- 4) S_m オペレーターでエネルギーが低下しない時には、 O オペレーターを作用させ、その構造を局所最適化する。エネルギーに改善が見られない時には計算を終了する。

上記の手順を1サイクルとして、数百から数万サイクルを実行した。計算では、Murthy らのポテンシャル³⁾を用いた。

【結果と考察】上記のポテンシャルを使って、いくつかのCO₂クラスターの構造が研究^{4,6)}されている。その文献でのエネルギー $E_{(N)}$ を本研究の結果と表1で比較する。すべてのクラスターで既報の最安定構造を検出した。さらに、 $N = 23$ では、文献⁵⁾より 0.5 kJ mol^{-1} 安定な構造を求めることができた。また、文献⁵⁾では、 $N = 35$ のエネルギーは約 -573 kJ mol^{-1} であるが、本研究では、さらに 2 kJ mol^{-1} 低い構造を得た。

表1 エネルギー $E_{(N)}$ の比較 (kJ mol^{-1})

N	文献 ⁶⁾	文献 ^{4,5)}	本研究
6	-55.8		-55.8
8	-84.9		-84.9
13	-173.5	-173.4	-173.5
19	-277.0	-275.9	-277.0
23		-348.7	-349.2
28		-444.8	-444.8

図1にクラスターの安定性のサイズによる変化を示す。これから、 $N = 13, 28$ のクラスターが相対的に安定であることがわかる。一方、LJクラスター⁷⁾では、 $N = 13, 19, 23, 26, 29$ 等が安定である。図2に示すように、 $N = 13, 19, 23$ のLJクラスターは、二十面体を1個含む構造、

二十面体 2 個が一部を共有する構造, 3 個が重複する構造をそれぞれ持つ. ベンゼンクラスターにおいても, 同様の構造をベンゼン分子の重心が形成している. 一方, CO_2 クラスターにおいては (図 3), $N = 13$ の CO_2 の重心が二十面体を形成しているが, $N = 19, 23$ の重心位置は, 1 個の二十面体とそれの周辺にあり, LJ クラスターやベンゼンクラスターとは大きく異なる.

この 2 つのサイズの間である $N = 21$ では, CO_2 クラスター・LJ クラスター・ベンゼンクラスターともに二十面体 2 個が重なった部分構造を持つ (図 4). しかし, 図に矢印で示した部分の位置が異なり, 分子・原子の形状の影響が見られる. 以上の結果を含め, 他のサイズのクラスターの構造の詳細については, 当日発表する.

【参考論文】 1) H. Takeuchi, *J. Chem. Inf. Model.*, 46, 2066 (2006). 2) H. Takeuchi, *J. Chem. Inf. Model.*, 47, 104 (2007). 3) Murthy et al., *Mol. Phys.*, 50, 531 (1983). 4) J.-B. Maillet et al., *J. Chem. Phys.*, 109, 329 (1998). 5) J.-B. Maillet et al., *J. Chem. Phys.*, 111, 2095 (1999). 6) H. Liu and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A*, 107, 5703 (2003). 7) D. J. Wales and J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, 101, 5111 (1997).

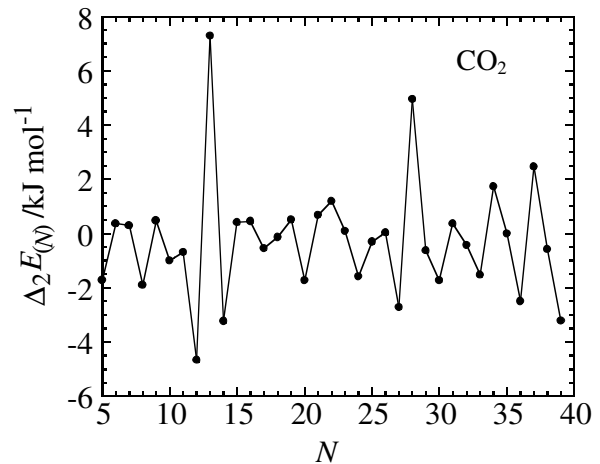


図 1 $\Delta_2 E_{(N)}$ のサイズ N による変化 :
 $\Delta_2 E_{(N)} = E_{(N+1)} + E_{(N-1)} - 2E_{(N)}$

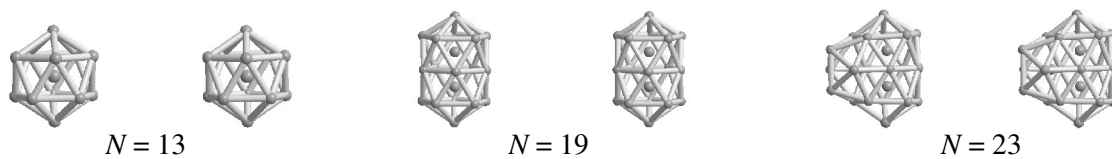


図 2 LJ_N の最安定構造のステレオ投影図.

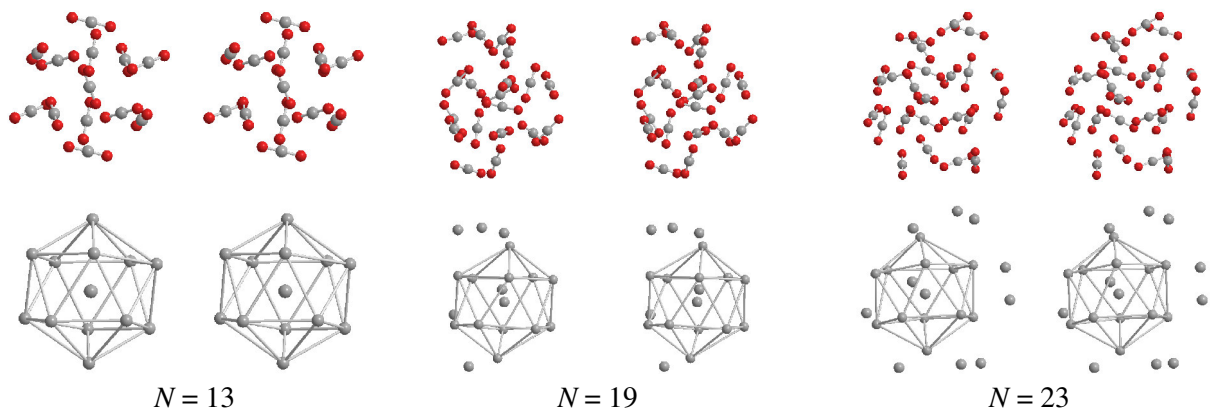


図 3 $(\text{CO}_2)_N$ の最安定構造のステレオ投影図(上)とその炭素原子のみの図(下).

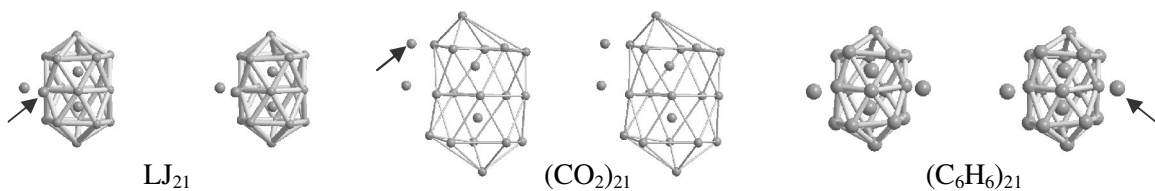


図 4 $N = 21$ のクラスターのステレオ投影図. 分子については, 重心を球で示す.