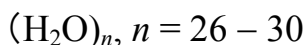


分子クラスターの構造に関する理論的研究：



(北大院理) ○竹内 浩

【序】数十～百分子で構成されるクラスターには、分子の重心位置と配向の違いによって非常に多くの安定構造が存在する。そのため、分子クラスターの構造を研究するには、これらの安定構造の中から最安定構造を効率的に検索する必要がある。我々は、原子・分子クラスターの最安定構造検索法を開発中であり、今までに以下の成果¹⁾を得ている。

- ① Lennard-Jonesクラスターの最安定構造をクラスターサイズ n が561以下で計算し、 $n = 506, 521, 536, 537, 538, 541$ で新しい最安定構造を求めることができた。
- ② ベンゼンクラスターについて計算を行い、 $n = 11, 14, 15$ で新しい最安定構造を検出し、 $16 \leq n \leq 30$ では構造を初めて報告した。
- ③ $n \leq 40$ の二酸化炭素クラスターの最安定構造を計算した。既報の結果と比べると、 $n = 23, 25, 35$ でより安定な構造を得ることができた。また、多くのクラスターについて構造を初めて報告した。結晶構造に類似した局所構造が $n \geq 35$ で見られた。
- ④ 水クラスターについて、TIP3PとTIP4P分子間ポテンシャル²⁾を用いて、 $n \leq 25$ までの最安定構造を求めた。TIP3Pポテンシャルでは、 $n = 24$ で既報の結果より 0.8 kJ mol^{-1} エネルギーの低い構造を得ることができた。TIP4Pポテンシャルでは、 $n = 24$ で既報の値より 1.5 kJ mol^{-1} エネルギーが高い構造となったが、 $n = 25$ で文献値より 3.2 kJ mol^{-1} エネルギーが低い構造を得た。

本研究では、上の研究を発展させて、 $26 \leq n \leq 30$ の水クラスターの最安定構造を求めた。Kabrede³⁾のTIP4Pポテンシャルを用いた結果と比較したところ、これらの一部が新しい最安定構造であることがわかったので、これについて報告する。また、検索法の効率について検討したので、これについても報告する。

【最安定構造検索法】分子クラスターの構造検索では、 m 個の分子をクラスターの表面上に移動させるオペレーター(S, m は5以下の乱数)とクラスター内部に移動させるオペレーター($I, m \leq 4$)を用いる。移動する m 個の分子としては、それらのポテンシャルエネルギーの値が最大となる分子または分子集団を主に選択する。さらに、すべての分子の配向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。最後に、水素結合ネットワークに変化を与えるオペレーター(H)を用いる。このオペレーターでは、水素結合の数を変えずに、向きを $\text{O-H}\cdots\text{O}$ から $\text{O}\cdots\text{H-O}$ に変化させる。変化する分子の数は2～10であり、 $n \geq 3$ では、図1に示すような水素結合がclosed chainを形成している場合にのみこのオペレーターを使う。検索法の概要を以下に示す。

- 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 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、②に戻る。そうでない場合には、 S 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実行する。

④ S オペレーターでエネルギー低下が見られない場合には、 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場合には⑤に移る。

⑤ H 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。

上記の構造最適化手順を1サイクルとして、数万～数十万サイクルを実行した。表1にTIP4Pクラスターの最安定構造のエネルギーを示す。

【考察】 $n = 26, 27$ のTIP4Pクラスターでは、文献3と本研究のエネルギーはよく一致している。 $n \geq 28$ では本研究で得られたエネルギーが文献値より低く、本研究の探索法が文献3のbasin-hopping法より優れていることがわかった。 $n = 30$ の構造

を文献と比べた結果、酸素原子の位置はほぼ同じであるが、水素結合の向きに違いが見られた。 $n = 28, 29$ では、酸素原子の位置が文献の構造と異なることがわかった。

構造探索オペレーターのエネルギー低下効率を検討するために、最安定構造を求めることができたサイクルの結果を解析した。解析では、各オペレーターを作用させる前後のエネルギーを求めた。その変化量を図2に示す。 I と H によるエネルギー低下が大きく、本手法の効率はこれら2つのオペレーターに大きく依存している。

TIP3Pポテンシャルでの $26 \leq n \leq 30$ の構造の報告は本研究が初めてである。詳細は当日に報告する。

【参考文献】

- 1) H. Takeuchi, *J. Chem. Inf. Model.*, **46**, 2066(2006) and **47**, 104(2007). 竹内, 第1回分子科学討論会 1P072(2007). 竹内, 第21回分子シミュレーション討論会 131P(2007). H. Takeuchi, *J. Phys. Chem. A*, 印刷中.
- 2) W. L. Jorgensen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **79**, 926(1983).
- 3) K. Kabrede, *Chem. Phys. Lett.* **430**, 336(2006).

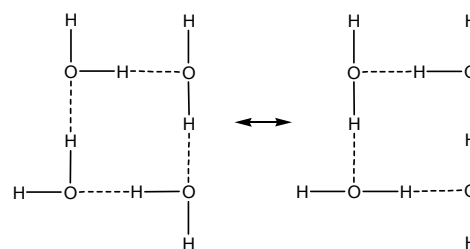


Figure 1. The H operator for closed chains

Table 1. The lowest-energy values of $(\text{H}_2\text{O})_n$ described by the TIP4P potential (in kJmol^{-1})

| n | Kabrede ³⁾ | this work |
|-----|-----------------------|-----------|
| 26 | -1160.67 | -1160.674 |
| 27 | -1211.15 | -1211.164 |
| 28 | -1258.18 | -1259.932 |
| 29 | -1306.13 | -1306.864 |
| 30 | -1359.09 | -1361.223 |

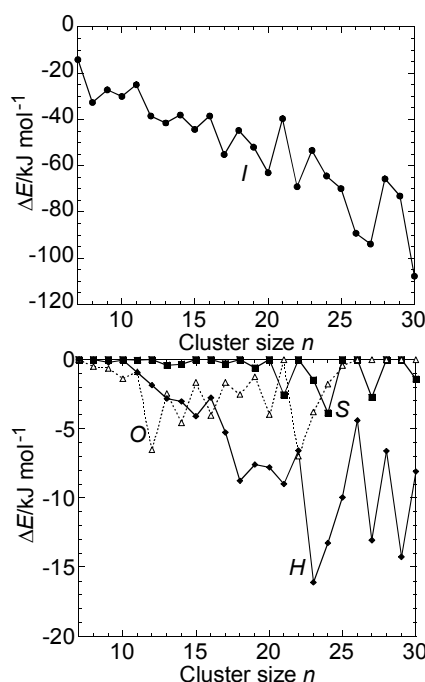


Figure 2. Energy-lowering due to the I , S , O , and H operators