

分子クラスターの構造に関する理論的研究: $(\text{CH}_4)_n$, $n = 2 - 40$

(北大院理)○竹内 浩

【序】数個から数十個の分子から構成されるクラスターには、分子の相対的な位置と配向の違いにより多くの安定構造が存在する。その数は分子数(サイズ)に対して指数関数的に急増し、サイズが6のクラスターでもランダム検索法で最適構造を求めるのは困難である。筆者はこの大域的構造最適化問題の解法を開発し、それをベンゼンクラスター・二酸化炭素クラスター・水クラスターに応用した。その結果、既報の構造よりも安定な構造を検出し、さらに報告例のないサイズまで計算を拡張することができた。

その後、アセチレンクラスター・エチレンクラスター・エタンクラスターの最適構造を求め、分子クラスターの成長過程を調べた。 $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ [1]においては成長過程に規則性があるのに対して、 $(\text{C}_2\text{H}_6)_n$ [2]と $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ [3]にはその規則性がない。本研究では、さらに分子クラスターの成長過程を検討するために、メタンクラスターの最適構造を40量体まで計算した。

【計算】サイズが5以下ではランダム検索法を使い、それ以外ではエタンクラスターに用いた大域的構造最適化法に従った[2]。この方法では、 m 分子をクラスターの表面上で移動させる S オペレーター($1 \leq m \leq 4$)とクラスター内部に移動させる I オペレーター($1 \leq m \leq 5$)、さらに m 分子の配向を変化させる O オペレーター($m = 1, 2$)によりクラスターの構造を変化させる。 I と S オペレーターで移動させる分子としては、それが関与するポテンシャルエネルギーが最大となる分子を主に選択する。 O オペレーターではエネルギーによらず全分子を対象とする。これらのオペレーターを作用させた後には準ニュートン法で構造を局所最適化する。計算に用いた初期構造の数は、100 ($n \leq 12$), 500 ($n = 13 - 20$), 1000 ($n = 21 - 25$), 3000 ($n = 26 - 28$), 5000 ($n = 29 - 37, 39, 40$), 10000 ($n = 38$)である。

計算ではJorgensenらの全原子OPLSポテンシャル[4]とRowleyとPakkanenによるモースポテンシャル(RPモデル)[5]を用いた。図1に2量体の最適構造とその分子間ポテンシャルを示す。2つのポテンシャルで谷の形状がかなり異なり、2つのモデルで最適構造に違いが現れると考えられる。

【考察】得られた最適構造の特徴を調べるために回転定数を計算した(図2)。サイズ n が26, 31, 32, 34の時、2つのポテンシャルで得られた回転定数に大きな違いが見られる。例えば、26量体の構造において、RPクラスターは扁平形であるが、OPLSクラスターでは偏長形である。このような違いを定量化するために、回転定数から2つのポテンシャルで得られた構造の類似性を計算した。得られた結果を図3に示す。サイズ n が9, 12, 14, 20, 26, 31, 32, 34, 37, 38の場合に2種のクラスターの構造が異なるが、その他の約30のサイズでは類似した構造を持つ。

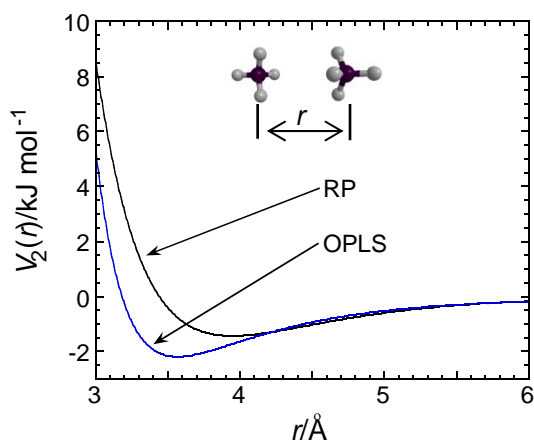


図1 2量体の最適構造と分子間ポテンシャル。 r は炭素間距離である。

OPLS クラスターの成長過程を検討すると、アセチレンクラスター[1]と同様に多くのサイズで $(CH_4)_n$ の構造が $(CH_4)_{n+1}$ の構造に類似している。したがって、エタンクラスターにこのような規則性がない[2]のは、エタン分子の異方性によると考えられる。

メタンの 13 量体では、炭素骨格が 20 面体を持ち、この構造はアセチレンクラスター・希ガスクラスター・金属クラスターでも見られる。それより大きいクラスターでの成長過程の模式図を図 4 に示す。20 量体までは 1 分子を残りの分子が囲むため、球対称に近い構造を持つ。さらに成長すると、内部に存在する分子数が徐々に増加し、最大 6 分子まで増える。

前述したように、RP クラスターは OPLS クラスターと一部の構造に違いが見られ、図 4 とは異なる成長過程を示す(図 5)。内部分子の最大数は OPLS クラスターと変わらないが、それが形成するコアの形状やその周囲の分子が作る構造にバリエーションが多い。2 種のクラスターモデルにおける魔法数の違いを含めた詳細な議論は発表当日に行う。

【参考論文】[1] H. Takeuchi, J. Comput. Chem., **31**, 1699 (2010). [2] H. Takeuchi, J. Comput. Chem., **32**, 1345 (2011). [3] H. Takeuchi, Comput. Theoret. Chem., in press. [4] W.L. Jorgensen et al., J. Am. Chem. Soc. Chem., **118**, 11225 (1996). [5] R.L. Rowley and T. Pakkanen, J. Chem. Phys., **110**, 3368 (1999).

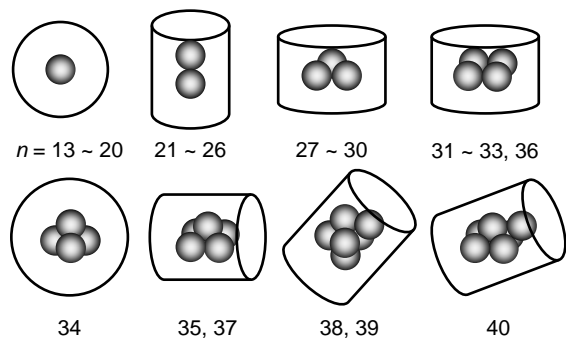


図 4 OPLS クラスターの成長過程。黒丸はクラスター内部のメタン分子を示す。

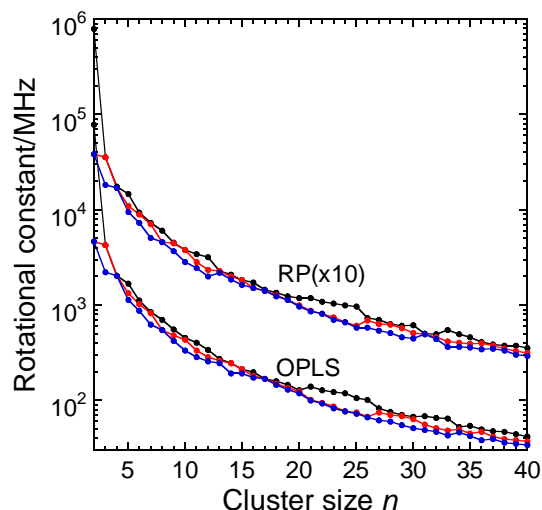


図 2 メタンクラスターの回転定数: A, B, C を各々黒, 赤, 青で示す. RP クラスターの値は 10 倍されている。

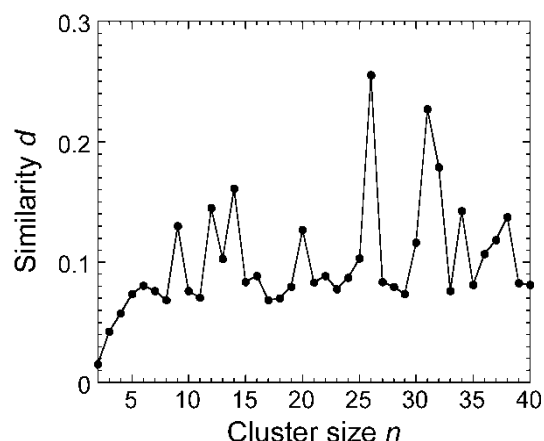


図 3 2 種のクラスター構造の類似性:

$$d(n) = \left[\left(\frac{A_n^{RP} - \alpha A_n^{OPLS}}{A_n^{RP}} \right)^2 + \left(\frac{B_n^{RP} - \alpha B_n^{OPLS}}{B_n^{RP}} \right)^2 + \left(\frac{C_n^{RP} - \alpha C_n^{OPLS}}{C_n^{RP}} \right)^2 \right]$$

ここで、 α は、ポテンシャルによる C...C 距離の違い(図 1)を補正する定数である。

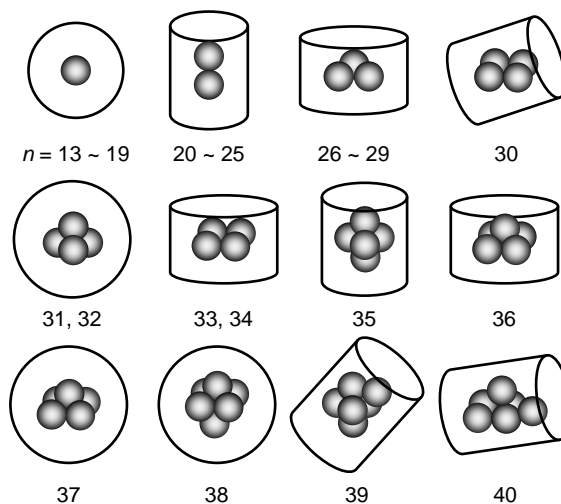


図 5 RP クラスターの成長過程。