

分子集団の相対配置の最適化

(和歌山大システム工¹、豊田理研²) 山門英雄¹、澤田裕¹、大野公一²

Optimization of relative arrangements of molecules

(Wakayama Univ.¹, Toyota Phys. Chem. Res. Inst.²) Hideo Yamakado¹, Yu Sawada¹, Koichi Ohno²

【序】筆者等は、これまで超球面探索法(SHS法)¹⁾を結晶構造の予測に適用し²⁾、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¹⁾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。

例えば、束縛条件や並進以外の対称性を一切導入しない場合、図1に示す実在する TTF (tetrathiafulvalene: $C_6S_4H_4$) - TCNQ (tetracyanoquinodimethane: $C_{12}N_4H_4$) 結晶の場合、ユニットセル内には TTF 分子と TCNQ 分子が 2 個ずつあり全原子数は 68 個、そして a、b、c 軸の自由度も含めて考えると、重心の並進と回転を差し引いても、 $3 \times (68+3) - 6 = 207$ 変数について最適化する必要が生じる。一方、各分子の構造を固定して、その相対配置とユニットセルの最適化を行う場合であれば、全自由度は 27 変数まで抑えられ、これは気体分子で言えば 11 原子分子の構造最適化に相当し、SHS 法を用いて現実的な時間内に探索を行うことが可能になる可能性がある。

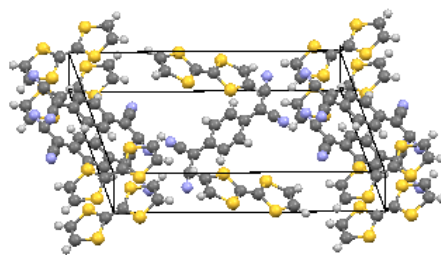


図1. TTF-TCNQ の結晶構造

【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³⁾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 を用い、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(図 2)から出発した。

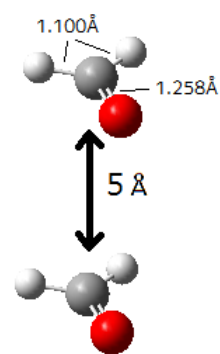


図2. 初期構造の配置

【結果と考察】図 3 に、分子骨格を固定して自動探索された二つの安定構造((a),(b))を示す。(a)は、1 個目のホルムアルデヒド分子の酸素原子は、2 個目のホルムアルデヒド分子の 2 個の水素原子と近く、2 個目のホルムアルデヒド分子の酸素原子は、1 個目のホルムアルデヒド分子の 1 個の水素原子と近い形をしており、また(b)は 2 個のホルムアルデヒド分子が同一平面上に存在し、それぞれの 1 個の水素原子が、相手分子の酸素原子と接近した形をしている。この段階では、(a)の方が(b)よりも 0.532 kJ/mol だけ不安定である。そこで、これらの構造から出発し、分子骨格に与えていた束縛条件を外して同じレベルで構造最適化を行った結果を図 4 に示す。

このプロセスに伴うホルムアルデヒドの分子構造の緩和は僅かであるが(C=O 間隔で 0.001~0.004 Å 程度伸びている)、分子間の相対距離は大きく縮んでいる(C...H 間で 0.19~0.48 Å 程度減少)ことが判る。なおこの段階では、(a)の方が(b)よりも、1.256 kJ/mol だけ不安定であるが、これらの構造を出発点として再度計算レベルを MP2/6-31G++(2d,2p)に上げて構造最適化を行うと、(a)では 2 分子間隔が接近し(C...H 間隔で、0.05~0.15 Å 程度)、(b)では 2 分子間隔が広がり(C...H 間隔で 0.03 Å 程度)、結果的に(a)の方が 3.866 kJ/mol だけ安定となる。得られた構造を図 5 に示す。これら(a)、(b)の構造はそれぞれ、従来理論的に存在が予言されている形⁴⁾: (a)···C_s 型、(b)···C_{2h} 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。

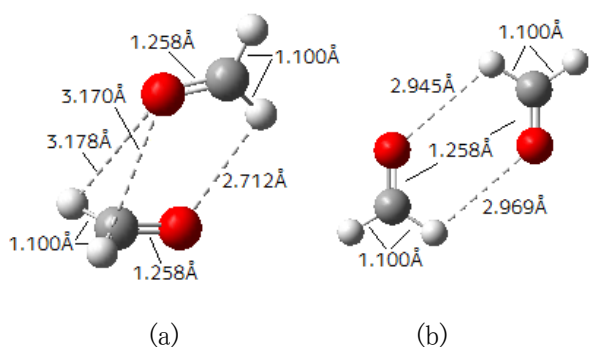


図 3. 自動探索された 2 種類のホルムアルデヒド 2 量体 (分子内に束縛条件付き)

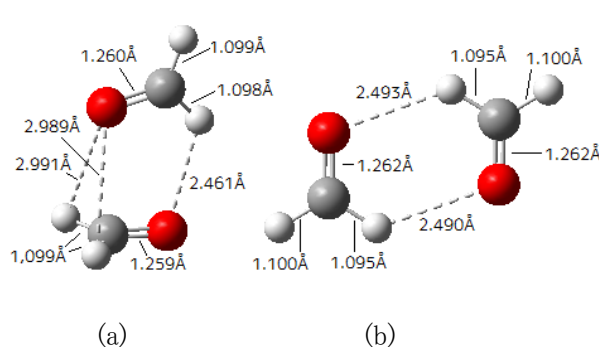


図 4. 自動探索された 2 種の構造について束縛条件を外して最適化した構造

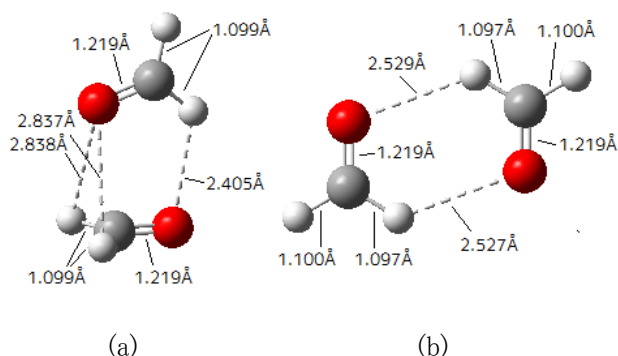


図 5. 図4の構造について、更に計算レベルを MP2/6-31G++(2d,2p)に上げて、最適化した構造

【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, 14th 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