

2P106

単成分人工力誘起反応法を用いた原子・分子クラスターの構造探索

(北大院総合化学¹、北大院理²、京大触媒電池³)

○高木 牧人¹、前田 理^{2,3}、武次 徹也^{2,3}

Search for atomic and molecular cluster structures by the single component artificial force induced reaction method

(Hokkaido Univ.¹, Kyoto Univ.²)

○Makito Takagi¹, Satoshi Maeda^{1,2}, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【序論】原子・分子クラスターは、バルクとは異なる構造や反応性を示す場合があることが知られている。例えば、金属クラスター触媒では、クラスターのサイズ[1]や構造[2]に依存して触媒活性が変化することが知られており、理論解析では様々なサイズの様々な構造を求める必要がある。しかし、量子化学計算によるクラスター構造の網羅的探索は難しく、効率の良い探索手法が求められている。

本研究では、人工力誘起反応(AFIR)法の分子内反応への拡張である単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法[3]を用い、原子・分子クラスターの構造探索を試みた。テストとして、炭素クラスター、金クラスター、水クラスターを対象に計算を行った。その結果、これまで AFIR 法での探索が難しかった原子・分子クラスターの構造探索に SC-AFIR 法が有効であることがわかった。

【計算手法】従来の多成分人工力誘起反応法(MC-AFIR 法)は、計算者が指定したフラグメントに対し人工力をかけることによって反応を誘起し、速やかに生成物を求める。そのときに辿る経路は近似的な反応経路となることが知られている。このとき考慮したい反応障壁のおよその上限をモデル衝突エネルギーパラメータ γ により設定できる。つまり、障壁が γ 以下の反応経路のみを探索するよう設定できる。反応物をランダムに配置し多数の初期構造からこの操作を行うことで、分子間反応の経路を網羅的に探索できる。

一方、SC-AFIR 法では、与えられた構造に対してフラグメントを自動的に定義し、全てのフラグメントペアに AFIR 法を適用する。得られた全ての構造に対してこの操作を繰り返し行うことで、1つの入力構造から出発して様々な安定構造とそれらを結ぶ反応経路ネットワークを明らかにすることができる。

本研究では、次の4つの手順を繰り返すことにより、クラスターの構造探索を行う。
①初期構造をランダムに発生させる；②AFIR 法を適用する平衡構造を得られた平衡構造の中から温度 T でのボルツマン分布の重みで選択する；③②で選択した構造において

ランダムにフラグメントペアを選び AFIR 法を適用する；④新しい方から N 個の構造の中にエネルギーが低い方から N 番目までの構造が含まれている場合は①に戻って構造探索を続行し、含まれていない場合には構造探索を終了する。ここで N はクラスターを構成する原子の数とした。また、本研究の目的はクラスターの平衡構造探索であるため遷移状態構造は求めておらず、Hessian 計算は必要としない。

本計算には GRRM プログラム開発者版を利用し、エネルギーとエネルギー勾配は TURBOMOLE6.3.1 を用いて密度汎関数法(DFT)により求めた。炭素クラスターの計算は PBE/STO-3G で行い、金クラスターの計算は PBE/def-SV(P)と有効内殻ポテンシャル def-ecp を用いた。水クラスターの計算は B3LYP/6-31G で探索を行った後に、B3LYP/def2-TZVP で構造最適化を行った。Empirical dispersion は DFT-D3 法を用いた。

【結果】 SC-AFIR を用いた原子・分子クラスターの構造探索のテスト計算として、 C_{20} と $(H_2O)_8$ の構造探索を行った。温度 T は 298.15 K とした。今回用いた計算レベルでの、最安定構造を図 1 に示す。

C_{20} は 5 員環のみからなる最小のフラレン構造を持つことが知られており、その他にもコラヌレン様構造や大環状構造など様々な異性体構造が知られている[4]。 $\gamma = 1500$ kJ/mol、 $N = 20$ で構造探索した結果、平衡構造が 664 個見付き、 C_{20} フ

ラレンが最安定であった(16 core 計算時間 76.8 時間)。この 664 個にはコラヌレン様構造も含まれるが、大環状構造は含まれなかった。これは、この計算レベルでは大環状構造は最安定の構造に比べエネルギーが 451.2 kJ/mol も高いためである。現在、より信頼のできる計算レベルでの探索を行っている。

$(H_2O)_8$ は、 D_{2d} の対称性を持つ箱形のクラスター構造が最安定であると報告されている[5]。 $\gamma = 131.3$ kJ/mol、 $N = 24$ で構造探索した結果、312 個の平衡構造が見つかり、この D_{2d} の対称性を持つ構造が最安定構造であった(16 core 計算時間 16.4 時間)。

金クラスターについても同様の計算を進めている。また、パラメータ(γ , T , N)の組み合わせの系統的な決定法についても検討する。詳細は当日報告する。

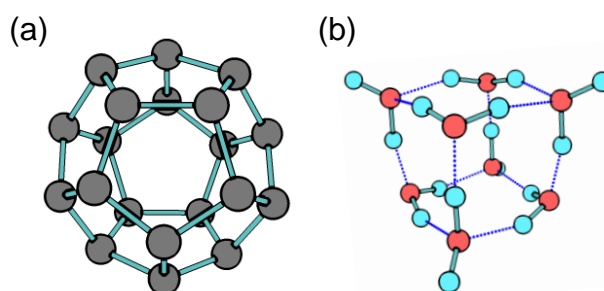


図 1. (a) C_{20} (b) $(H_2O)_8$ の最安定構造

[1] H. Tsunoyama, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 528 (2006). [2] D. A. H. Cunningham, et al, *J. Catal.*, **177**, 1 (1998). [3] S. Maeda, et al., *J. Comput. Chem.*, **35**, 166 (2014). [4] Raghavachari, et al., *Phys. Chem. Lett.*, **75**, 3879 (1995). [5] S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4527 (2007).