

## 4E07

### 分子集積構造の量子化学探索

(量子化学探索研究所<sup>1</sup>, 東北大院理<sup>2</sup>, 和歌山大学<sup>3</sup>) ○大野公一<sup>1,2</sup>, 山門英雄<sup>3</sup>

Quantum Chemical Exploration of Molecular Aggregates

(Institute for Quantum Chemical Exploration<sup>1</sup>, Tohoku University<sup>2</sup>; Wakayama University<sup>3</sup>)

Koichi Ohno<sup>1,2</sup>, Hideo Yamakado<sup>3</sup>

**【序】** 分子集積構造の性質や機能は分子の集まり方で多様に変化する。このため分子集積構造の理論的予測が重要であるが、自由度が高く相互作用が微妙で計算に時間がかかるため、困難な課題となっている。GRRM 法[1]を用いると各原子組成に可能な構造を自動的に調べられるが、分子集積構造に広く応用するには計算量を大幅に減らす工夫が必要である。今回、分子集積構造の自動探索を効率的に行う方法を検討しその目処が立ったので報告する。

**【方法】** 計算量を大幅に減らすため、次の2つの方針を採用した。(1) 構造変化の探索範囲を限定、(2) 重要な分子間相互作用を損なわないように電子状態計算のレベルを抑制。

分子集団の構成原子数は、各分子の原子数  $N(\text{atom})$  と総分子数  $M(\text{mol})$  の積、 $NM$  であり、全自由度は、 $3NM-6$  である。ここで、分子構造を固定し、分子の配向と並進だけを考慮すると、自由度は  $6M$  となり、探索の自由度が大幅に減少する。ただし、分子集団の形成に伴う分子構造の変化が大きいときはその構造変化をどのように考慮するかが課題となる。また、平衡構造からずれるとエネルギーが急激に増加するペナルティー関数を付加したポテンシャル面を用いる方法もありうるが、どの程度元の分子構造からの変化を許容するか、ペナルティー関数の設計が重要であり、平衡点からのずれをほとんど起こさせないようにすると、分子構造を固定する方法と実質的に同じ結果になる。本研究では、全原子の運動の自由度を制限せずに GRRM 法を適用する方策を用いた。探索の初期構造は、各分子構造を保ったまま位置と配向をランダムに発生させた。各初期構造からは、全原子可動にし、構造最適化後、非調和下方歪み追跡(ADDF)を行った。大きな ADD の  $n$  番目までに限定して探索する LADDF 法 [LADD= $n$ ] を用い、LADDF の適用で得られた構造のうち結合の切断・解離や組換えが生じた構造は捨て、分子が集積した構造のみさらに LADDF による探索が継続されるようにした。

電子状態計算の計算レベルを上げ過ぎると、計算量が増えすぎて、実質的に探索が実施できなくなる。適切なレベルを決めるため、2量体ないし数量体のテスト計算をいくつかの計算レベルで実施し、妥当な電子状態計算レベルを選定した。

**【結果・考察】** ホルムアルヒド (HCHO) と水(H<sub>2</sub>O)について検討した結果を以下に示す。HCHO ホルムアルデヒド分子クラスターの構造探索は、2量体の最安定構造の理論的吟味がごく最近行われる[2]など、難しい課題となっており、多量体について、いくつかの構造の計算結果を比較する報告はあるが、系統的な探索例はほとんどない。2量体について、完全基底外挿法を用い CCSD(T)レベルで行われた計算結果によると、最安定構造は2分子の分子面が互いに垂直な関係にある C<sub>s</sub> 構造 (図1左上、以下垂直型とよぶ) であり、その次

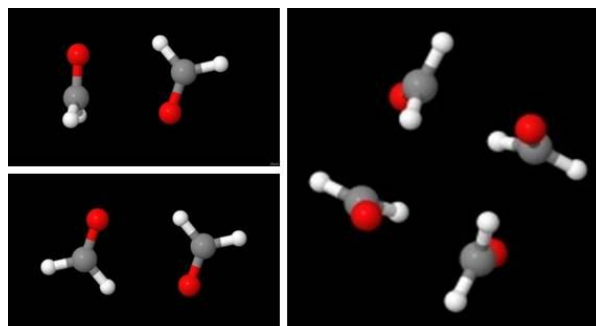


図1 HCHO 分子2量体(左上:垂直型、左下:平面型)および4量体(右:S<sub>4</sub>型)

に安定な構造は2分子が同一平面にある  $C_{2h}$  構造 (図1左下、以下平面型とよぶ) で、そのエネルギー差はわずか 0.3-0.4 kcal/mol となっている。CCSD(T)レベルで多量体構造の探索を行うことは困難であるため、数 kcal/mol 以内で2量体の垂直型と平面型を探索でき多量体構造の探索に適用できそうな計算レベルを調査した。GRRM 法でよく利用されている DFT 法 (B3LYP/6-31G\*など) では2量体構造が探索されなかった。これは、ホルムアルデヒド2量体では、分散力による分子間力が重要であるためと考えられる。分散力の効果を改良した DFT 法として M062X/6-31G を試したところ図1の2量体が正しく得られることが確認された。また、RHF/6-31G 及び MP2/6-31G も図1の2量体を与えた。ただし、RHF の場合は、LADDF を適用しても結合の切断・組換を行う経路に沿う探索がかなり多いのに対し、MP2 の場合は、結合の切断・組換はほとんど起こらず分子の配向が変る経路が優先的に探索される。また、RHF では、水素結合力による多量体の形成が強調されることがわかった。4量体の探索結果として、RHF、MP2、M062X のいずれからも、図1右の  $S_4$  構造が求められた。この構造は、最近結晶構造解析[3]で求められた4量体ユニットに相当する。4量体の隣接2分子間の関係は、2量体の垂直型になっており、平面型を基本とするシート構造にはなっていない。4量体の場合にも平面型2量体を含む構造が探索されているが、垂直型を基本とする  $S_4$  構造よりかなりエネルギー的に不利になることが見いだされた。

$H_2O$  水分子クラスターについては、以前8量体構造の探索を RHF レベルで行った[4]。本研究では、RHF に加え MP2 による探索も行い、より大きな12量体の探索を試みた。RHF/6-31G/LADD=5 で 8542 個の分子集積構造が得られた。そのうち最も安定なものから 10kJ/mol 以内に 10 個あまりの構造があり、その主なものは、図2左のような六角柱型4個、図2右のような四角柱型3個であり、その他は四角ないし六角が崩れた変則型であることが見いだされた。RHF/6-31G/LADD=2 では、4247 個の分子集積構造が得られ、LADD=5 の場合と比べると得られた構造は半減したが、一番安定なものから 14 番目まで LADD=5 の結果とまったく同じであり、探索に要した時間は LADD=5 で 90 日であったものが LADD=2 では 36 日となって、LADD のパラメータ値の選択で大幅に探索時間を短縮できることがわかった。

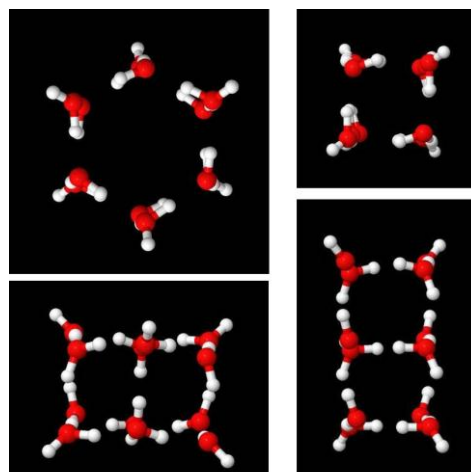


図2 水分子12量体(左上:六角柱型上面、左下:六角柱型側面、右上:四角柱型上面、右下:四角柱型側面)

**【結論】** GRRM プログラムの option を適切な電子状態計算レベルと組み合わせることによって分子集積構造の理論探索を効率的に行うことができることを確認した。今後、本研究で検討した結果を踏まえて、大規模な並列計算環境を利用し、分子を構成要素とする結晶構造の理論的予測を推進することに期待がもたれる。

[1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* 110, 8933 (2006).

[2] G. A. Dolgonos, *Chem. Phys. Lett.* 585, 37 (2013).

[3] T.S. Thakur et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 14076 (2011).

[4] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, 111, 4527 (2007).