

## 一般化超球面探索法に乗数法を用いた分子の相対配置の探索

(和歌山大院システム工<sup>1</sup>、和歌山大システム工<sup>2</sup>、量子化学探索研究所<sup>3</sup>、東北大院理<sup>4</sup>)○高田谷 吉智<sup>1</sup>、山門 英雄<sup>2</sup>、大野 公一<sup>3,4</sup>Exploration of molecular arrangements by using Generalized Scaled Hypersphere  
Search method with multiplier method(Graduated School of Systems Engineering, Wakayama Univ.,<sup>2</sup>Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.,<sup>3</sup>Institute for Quantum Chemical Exploration,<sup>4</sup>Graduated School of Science, Tohoku Univ.) ○<sup>1</sup>Yoshitomo Kodaya, <sup>2</sup>Hideo Yamakado, <sup>3,4</sup>Koichi Ohno

**[序]** これまでに我々は、結晶構造予測をするための足掛かりとして、一般化超球面探索法[1]を用い、計算時間を短縮するために分子形状を固定し、分子配向の決定にオイラー角を用いることでホルムアルデヒドの二量体及び三量体の相対配置探索を試みてきた[2-4]。将来的に結晶構造予測をするにあたって、分子間及び分子中の任意の原子間に束縛条件を付けた探索も視野に入れている。最近では、一般化超球面探索法に乗数法を適用したところ、等式制約問題の局所的最適解のみならず、大域的最適解も自動的に探索ができることを示した[5]。そこで本研究では、これまで探索を行ってきたホルムアルデヒド二量体の相対配置探索に乗数法を適用した。

**[計算方法]** 一般化超球面探索(GSHS)法は、多変数関数の二次微分行列の固有値の平方根で固有ベクトルをスケールし、調和ポテンシャルと実ポテンシャルの差の大きい経路を優先的に追うことで、数多くの極小値と鞍点を自動的に探索することができる方法である。一般化超球面探索法に用いた変数は、ホルムアルデヒド一分子の4原子分のカーテシアン座標 $(x, y, z)$ で、計12変数での探索となる。乗数法では拡張ラグランジュ関数 $L$ を用い、目的関数 $f$ 、制約関数 $g$ 、未定乗数 $\lambda$ と定数 $\rho$  ( $\rho > 0$ )で構成される。本研究では、量子化学計算により計算したホルムアルデヒド二量体の相対配置の全エネルギーを目的関数とし、ホルムアルデヒド一分子の3つの結合長( $C_1-H_1, C_1-H_2, C_1-O_1$ )のみに制約条件を課した。量子化学計算にはGaussian09を用い、計算方法はMP2、基底関数は3-21Gとした。ホルムアルデヒド一分子を構造最適化した構造を図1に示す。目的関数 $f$ 、制約関数 $g_{1\sim 3}$ 及び拡張ラグランジュ関数 $L_\rho$ を以下に示す。なお今回は、定数 $\rho$ の値を3とした。

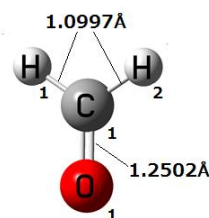


図1 構造最適化したホルムアルデヒドの構造と結合長

$$\begin{aligned} & \min. f(x_{h1}, y_{h1}, z_{h1}, \dots, x_{o1}, y_{o1}, z_{o1}) \\ & \text{subject to } g_1(x_{h1}, y_{h1}, z_{h1}, x_{c1}, y_{c1}, z_{c1}) - 1.100 = 0.0 \\ & \quad g_2(x_{h2}, y_{h2}, z_{h2}, x_{c1}, y_{c1}, z_{c1}) - 1.100 = 0.0 \\ & \quad g_3(x_{c1}, y_{c1}, z_{c1}, x_{o1}, y_{o1}, z_{o1}) - 1.250 = 0.0 \\ & L_\rho = f + \lambda_1 g_1 + \lambda_2 g_2 + \lambda_3 g_3 + 1/2 \rho (g_1^2 + g_2^2 + g_3^2) \end{aligned}$$

ただし、 $\lambda_{1\sim 3}$ には更新規則を設けており以下の通りである。

$$\lambda_{1,k+1} = \lambda_k + \rho g_1 \quad \lambda_{2,k+1} = \lambda_k + \rho g_2 \quad \lambda_{3,k+1} = \lambda_k + \rho g_3$$

**【結果・考察】** 乱数を用い初期構造を発生させ、構造最適化を行った。その結果を図2に示す。図2を初期構造とし、一般化超球面探索法で全面探索を行った結果、4個の平衡構造(EQ)と1個の遷移構造(TS)が得られた。各EQの分子間及び分子内の原子間距離の差が0.1Å以内であれば同一構造とし、構造の独立性判定を行った結果、4個のEQのうち独立な相対配置は2種類であり、先行研究で知られているCs対称性とC<sub>2h</sub>対称性の相対配置[6-8]を再現できた。もう一方の相対配置を図3に、EQ0とEQ1を結ぶTS0を図4に示す。今回の探索で、CsとC<sub>2h</sub>の構造が2個ずつ重複して見つかった。Csの構造については、変数を与えている分子が座標を固定している分子の分子面に垂直方向にある場合(図2)と分子面上にC=O結合が乗った場合であり、C<sub>2h</sub>の構造については、ホルムアルデヒド分子が持つ2回回転軸による重複構造であった。

点群：Cs

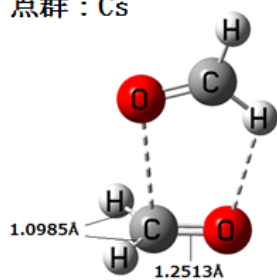


図2 構造最適化で得られた  
(H<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>の相対配置(EQ0)

点群：C<sub>2h</sub>

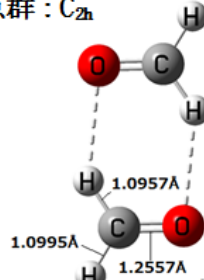


図3 全面探索で得られた  
(H<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>の相対配置(EQ1)

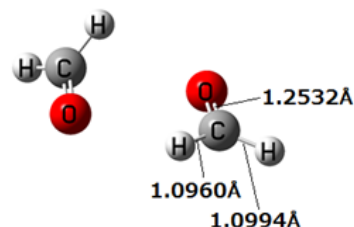


図4 全面探索で得られた  
(H<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>の遷移構造(TS0)

比較のために、分子形状を固定し、分子配向の決定にオイラー角を用いた探索をMP2/6-31Gの計算レベルで探索した。それぞれの探索で得られたEQとTSの数と1コア当たりの探索時間を表1にまとめた。どちらの探索も複数のEQが得られ、そのうち独立な相対配置は2種類で計算が終了した。乗数法を用いた探索では角度変数を用いないため、従来の方法で得られた2πの周期による無駄な構造を探索しない傾向がある。

表1 それぞれの探索で得られたEQとTSの数と探索時間

	EQの数(独立構造の数)	TSの数	探索時間	変数の数
GSHS法+乗数法	4(2)	1	約1ヵ月	12
GSHS法	8(2)	7	約7日	6

**【結論】** 分子の相対配置探索で、一般化超球面探索法に乗数法を適用したところ、複数のEQを自動的に探索することができ、ポテンシャルエネルギー表面上の登り探索が可能であることを示した。また、三量体についても探索を進めており、詳しくは当日に報告する予定である。

- [1] 大野 公一、長田 有人、前田 理、第4回分子科学討論会 2010 1E15.
- [2] 山門 英雄、澤田 裕、大野 公一、第6回分子科学討論会 2012 3P113.
- [3] 山門 英雄、澤田 裕、大野 公一、化学反応経路探索のニューフロンティア 2012.
- [4] 澤田 裕、山門 英雄、大野 公一、第93春季年会 2013 1PA-104.
- [5] 山門 英雄、高田谷 吉智、大野 公一、第96春季年会 2016 2PC-071.
- [6] H. Khoshkhoo, E. R. Nixon., *Spectrochimica Acta*, **29A** (1973) 603.
- [7] G. A. Dolgonos, *Chem. Phys. Lett.*, **585** (2013) 37.
- [8] 大野 公一、勝野 直也、澤田 裕、山門 英雄、第94春季年会 2014 2E1-20.