

## 2P105 高次元アルゴリズムによる $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ と $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$ のコンホマー探索

城西大理 石井圭一、斉藤豊、八幡大輔、寺前裕之\*

【はじめに】電子状態計算によって分子の局所安定構造を求める分子構造最適化では、最適化手法として Newton-Raphson 法や共役勾配法などが用いられるが、それらの手法による local-minimum を脱することが困難なため、あらかじめ極小値に近い初期構造を与える必要がある。一方、大域的に local-minimum を脱しながらいくつもの極小値を求める方法として、モンテカルロ法や焼き鈍し法があるが、エネルギーの高い不安定構造に多くの計算時間がかかったり、温度コントロールの困難さがある。我々は、極小値に近い初期構造を与えることなしに分子構造を最適化するため、Shinjo らが提案した力学系のダイナミクスを利用した高次元アルゴリズム〔1〕を用いている。

Albinsson らは nitrogen matrix-isolation IR スペクトル測定、並びに理論計算 (MP2/6-31G\*)により  $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$  には図 1 に示すように、二面体角が約  $165^\circ$  の trans、約  $60^\circ$  の gauche、約  $90^\circ$  の ortho の 3 種類のコンホマーが存在することを報告した。〔2〕しかし、Albinsson らが行なった研究では 3 種類のコンホマーがあることを仮定した上での計算であり極小値近傍からの初期構造を与えたため、コンホマーを見つけることは比較的容易であった。本研究では Albinsson らとは異なり、初期構造の仮定を行わずに  $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$  の光学異性体を含む 6 種のコンホマー探索を行なった。その際に初期の運動エネルギーの値 ( $E_{\text{ini}}$ ) と mixing 係数 ( $\text{mix}$ ) の影響を調べた。さらに骨格の炭素数を 1 つ増やした  $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$  分子では  $6 \times 6$  で最大 36 種類のコンホマーがあると考えられ、なるべく多くのコンホマーを探索することを試みた。

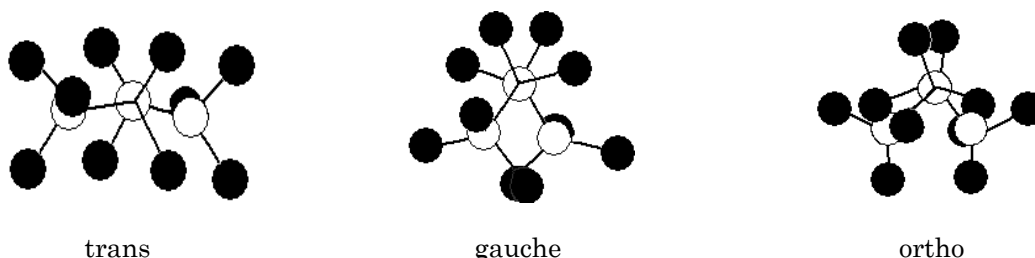


図 1.  $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$  のコンホマー

【計算方法】非経験的分子軌道法で得られるエネルギーの期待値をポテンシャルエネルギーとし、適当な初速度 (運動エネルギー) を与えて各原子の運動を古典力学により計算し追跡することによって最適値を求める。すなわち各原子の座標だけではなく運動量も最適化変数として加えることになり、最適化空間の次元数を上げるという意味で我々は高次元アルゴリズムと呼んでいる。〔3〕

高次元アルゴリズムを用いた分子構造最適化のプログラムは GAMESS を元にして作成した。 $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$  と  $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$  分子の計算には RHF 法を用い、基底関数として 3-21G 基底を使用した。繰り返し計算の時間刻みは 40a.u.とし、mixing を考慮する場合としない場合を考え、mixing を考慮する場合には係数を 0.1 から 0.3 としてそれぞれ 10000 回の繰り返し計算を行った。最安定構造を探索するため、ダイナミクス 100 回ごとに構造を取り出し、その構造を初期値として通常の最適化法を用いて局所安定構造を得た。

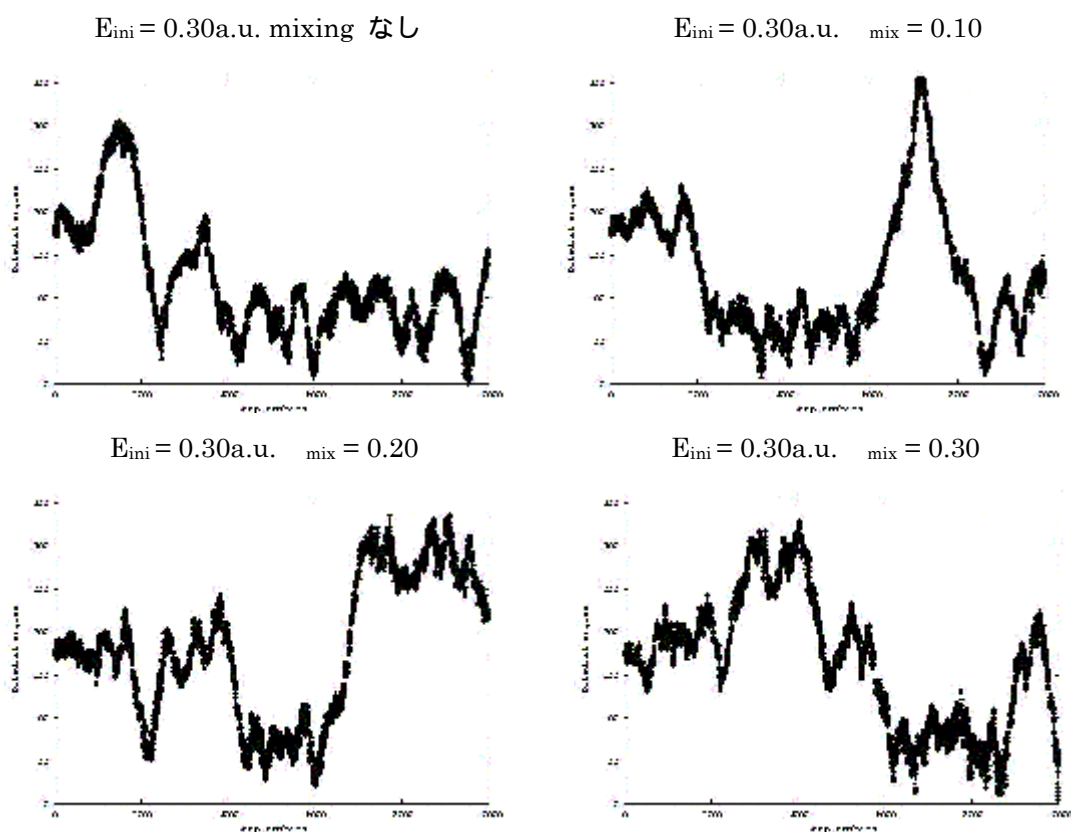


図2 繰り返し計算による二面体角の変化

【結果と考察】  $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$  では mixing を考慮した場合、 $E_{\text{ini}} = 0.30\text{a.u.}$  では mixing 係数の変化に関係なく  $\pm\text{trans}$ ,  $\pm\text{gauche}$ ,  $\pm\text{ortho}$  の 6 種類のコンホマーが計算された。その他の初期の運動エネルギー値と mixing の係数の組み合わせでは 10000 回の繰り返し計算では 4 種類のコンホマーが計算された。mixing を行わない場合には、 $E_{\text{ini}} = 0.10\text{a.u.}$  の場合には  $\pm\text{trans}$ ,  $+\text{gauche}$ ,  $+\text{ortho}$  の 4 種類が計算され、 $E_{\text{ini}} = 0.20\text{a.u.}$  の場合には  $\pm\text{trans}$ ,  $-\text{gauche}$ ,  $-\text{ortho}$  の 4 種類が計算され、 $E_{\text{ini}} = 0.30\text{a.u.}$  の場合には  $\pm\text{trans}$ ,  $\pm\text{gauche}$ ,  $\pm\text{ortho}$  の 6 種類が計算された。

$E_{\text{ini}} = 0.30\text{ a.u.}$  と設定した場合 6 種類のコンホマーが計算されることから、初期の運動エネルギーを高くする必要がある事がわかるが、図 2 より mixing を考慮しない計算では  $-\text{gauche}$ ,  $-\text{ortho}$  に対応する二面体角近傍の滞在確率が小さく、mixing 係数を増加した計算では  $-\text{gauche}$ ,  $-\text{ortho}$  に対応する二面体角近傍の滞在確率が大きくなる事がわかる。

$n\text{-C}_4\text{F}_{10}$  の 6 種のコンホマーが計算されたことから、さらに  $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$  のコンホマー探索を行った。 $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$  分子の計算結果については当日報告する。

#### 【参考文献】

- [ 1 ] Shinjo, K. and Sasada, T., Phys. Rev., E54, 4686 (1996)
- [ 2 ] B.Albinsson and J.Michl, J. Am. Chem. Soc., 117, 6378-6379 (1995)
- [ 3 ] K.Ohtawara and H.Teramae, Chem,Phys,Lett, 390,84-88 (2004)