

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550001

研究課題名（和文）分子クラスター構造最適化法の改良とその応用

研究課題名（英文）Improvement of a geometry optimization method for molecular clusters and its application

研究代表者

竹内 浩（TAKEUCHI HIROSHI）

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：10216856

研究成果の概要：分子クラスターの安定構造の数は、分子の位置と配向の自由度に対して指数関数的に増大する。そのため、最安定構造を求めるのは、数十分子から構成されるクラスターでも困難である。本研究では、我々が以前に開発した分子クラスター構造最適化法を改良することにより、分子クラスター構造最適化法の確立を目指した。また、最適化法を二酸化炭素クラスターと水クラスターに応用し、最適化法の有用性と両クラスターの構造について検討した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子構造、クラスター

1. 研究開始当初の背景

数十から数千の粒子から構成されるクラスターは、気相と凝縮相の中間状態であり、クラスターサイズによる構造の変化には、興味を持たれる。特に、数十粒子程度のクラスターでは、表面と内部の粒子数の割合が凝縮相とは大きく異なり、表面粒子の割合が多い。その影響が構造に顕著に表れると考えられるが、実験によってクラスター構造を決定するのは困難であり、そのため十分に研究されていない。

一方、計算によるクラスター構造の研究で

は、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用いて、数百～千原子程度のクラスターの最安定構造が検討されている。また、分子クラスターについては、わずかな分子種に関して数分子～十分子程度のクラスターの研究が行われているだけである。

原子や分子からなるクラスターには多くの安定構造が存在する。例えば、100原子からなるLJクラスターについては、安定な構造が 10^{140} 個存在すると考えられている。また、その数は、原子数に対して指数関数的に増大することが知られている。したがって、クラスターサイズが大きくなると、全ての構

造をしらみつぶしに調べることができなくなり、最安定構造を決定することが困難になる。この“クラスター構造最適化”という難問の研究は、Wales と Doye が、1997 年に Basin-hopping 法を発表して以来、盛んに行われている。

この難問を克服するために、最安定構造を求める方法を独自に開発した。それにより、原子数が 10 から 56 1 までの LJ クラスタ (LJ_n) 全てについて最安定構造を求めた (H. Takeuchi, J. Chem. Inf. Model. (2006))。この方法により、6 つの LJ クラスタ (LJ₅₀₆, LJ₅₂₁, LJ₅₃₆, LJ₅₃₇, LJ₅₃₈, LJ₅₄₁) について、文献よりもエネルギーの低い最安定構造を新たに検出することに成功した。また、*n* が 100 以上で、我々の計算量が、以前の手法に比べ、約 1/2 から 1/7 に減少していることもわかった。このことから、我々の手法によって LJ クラスタの構造最適化が効率よく実行できることがわかった。

分子クラスタの構造最適化は、相当する原子クラスタよりも困難である (分子の配向を扱うため)。しかし、我々の方法により分子クラスタの構造を合理的な時間内に計算することが可能であると考え、このことを確かめるために、テストケースとしてベンゼンクラスタの構造最適化を行った。このために、上記原子クラスタ構造最適化法を改良し、分子クラスタを扱えるようにした。

ベンゼンクラスタについては、15 分子までの最安定構造が提唱されていたが、16 ~ 30 分子のクラスタについて、最安定構造を初めて提唱した (H. Takeuchi, J. Chem. Inf. Model. (2007))。また、11, 14, 15 分子のクラスタについて、既報の結果よりも 1 ~ 18 kJmol⁻¹ エネルギーの低い構造を求めることができた。

これらの結果から、我々のクラスタ構造最適化法は、他の分子クラスタに対しても有効であると考えられる。分子クラスタの構造について系統的な研究はほとんど行われておらず、分子クラスタの構造化学を理解するために、我々の最適化法によりクラスタの構造を計算することは有意義であると考えた。

2. 研究の目的

本課題では、分子クラスタの構造を求め、その特徴を明らかにする。また、クラスタの構造を効率よく計算するために、最適化法の改良も検討する。長期的展望としては、“原子・分子クラスタ構造最適化法の確立”を目指している。それにより、クラスタを形成する分子の特徴 (形状・水素結合の有無等) とそれによるクラスタ構造への影響を系統的に調べ、“分子マイクロクラスタの

構造化学”を明らかにすることを目的としている。

研究対象の分子としては、水、二酸化炭素を扱う。これらの基本的な分子から構成されるクラスタについて、数分子から数十分子程度のクラスタの安定構造を計算し、以下の点を検討する。

分子数を増加させながら、最安定構造やそれとエネルギーの近い準安定構造を求め、クラスタの構造がどのように変化するか明らかにする。原子間ポテンシャルと異なり、分子間ポテンシャルは異方的である。このために分子に固有のクラスタ構造を見つけられると期待している。

特に、二酸化分子クラスタでは、クラスタ特有の構造から結晶中で見られる規則的な構造への転移が原子クラスタより少ない粒子数 (数十分子程度) で起こると考えられている。この点について明らかにする。また、水分子については、水素結合がクラスタの構造にどのような影響を与えるかに注目している。

3. 研究の方法

我々の最適化法では、図 1 に示すように、任意の初期構造を生成し、それを準ニュートン法により局所最適化する。最適化後の構造に対して、以下に示す構造変化オペレーターを作用させる。作用後の構造を再度局所最適化する。以上の手順を繰り返すことで、最安定構造を検索する。計算では、エネルギーが低下した場合には、その構造を採用し、それ以外では、構造は変化しない。つまり、本課題の構造最適化法においては、エネルギー低下の方向のみが許容であり、大きな谷に入ると、山を越えて別の谷には移動しない (図 1 では、初期構造 A は幅の広い浅い谷にしか移動しない)。そのため、初期構造が異なると、一般には別の谷を検索することになる。谷の数は未知であるので、多くの初期構造を生成し (図 1 では、初期構造 B)、上記手順を繰り返すことによってエネルギーの最も低い谷を探す。

構造変化オペレーターとして、Interior (I), Surface (S), Orientation (O) で表現される 3 種のオペレーターを用いる。I と S オペレーターでは、クラスタ内の一部の分子の位置と配向を変化させるが、それらの分子としては、エネルギーが最も高いものを原則的には選択する。3 つのオペレーターの概要を以下に示す。

I: 選択分子の移動位置をクラスタの重心の近傍で任意に決める。選択する分子の数は任意で 1 ~ 5 である。移動する分子の配向も任意に設定する。

S: 選択分子の移動位置と配向を、クラスタ

一表面の最も安定な場所とする．選択する分子の数は初め1であり，その分子の移動でエ

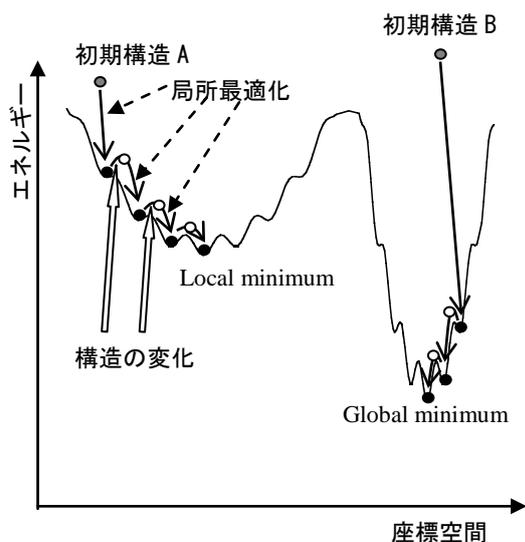


図1 最適化法のイメージ図

ネルギーが低下しない時には，選択する分子数を1つ増加させる．移動分子数が4の時にエネルギーが改善されなければ，このオペレーターは終了する．この手順に任意性は含まれていない．

0: 分子クラスターでは，分子の位置が大きく変化しなくても，配向を変えることで，別の安定構造が生成する可能性がある．この点を考慮するために，全ての分子の配向を任意に変える．

我々の最適化アルゴリズム内では，I, S, 0の順にオペレーターを実行させる．I, 0オペレーターを10回作用させても，エネルギー低下が見られないときには，このオペレーターを終了する．このIオペレーターの終了条件については，LJクラスターで決めた条件をそのまま用いた．0オペレーターの終了条件については，本課題前までは十分に検討されておらず，この点が最適化法の改良点として残されていた．本課題では，最適化の効率が最良の条件を検索し，上記のように設定した．

水クラスターについては，後述するように，水素結合に関する構造変化オペレーターを0オペレーター実行後に行うことによって最適化法を改良した．

4. 研究成果

二酸化炭素クラスターと水クラスターについて，経験的ポテンシャルを用いて，それぞれ $n \leq 40$ と $n \leq 30$ までの構造最適化を実行した．結果の詳細を以下に示す．

(1) オペレーターのエネルギー低下効率

二酸化炭素クラスターと水クラスターに対する結果から，各オペレーターによる構造最適化効率を検討した．図2に二酸化炭素ク

ラスターに対する各オペレーターによるエネルギー低下量を示す．I オペレーターによるエネルギー低下が最も大きい．S オペレーターは，I オペレーターよりエネルギーの低下量が少ないが，両方とも構造最適化に重要なオペレーターであることがわかる．また，0 オペレーターが有効であるのは，分子数が少ないクラスターに限られることがわかった．分子数が30程度以上のクラスターにおいては，このオペレーターは不必要である．

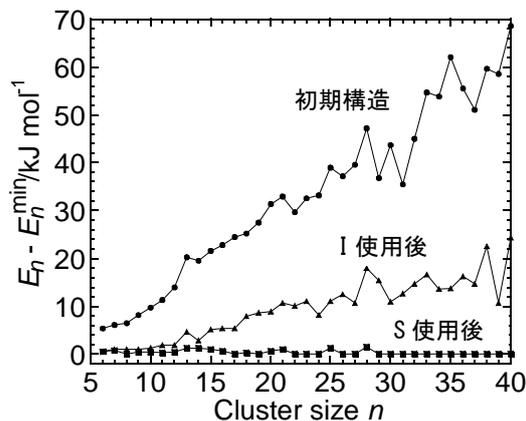


図2 $(\text{CO}_2)_n$ の最安定構造を検出したシミュレーションにおけるエネルギーの変化量：初期構造のエネルギーの平均値，I オペレーター使用後のエネルギーの平均値，S オペレーター使用後のエネルギーの平均値を最低エネルギーからの差でプロットした．

水クラスターでも，I によるエネルギー低下が最も大きく，また，0 オペレーターが有効であるのは，分子数が18以下に限られていた．二酸化炭素クラスターと異なり，S オペレーターについては，そのエネルギー低下率は極めて低い．この違いは，水クラスターが水素結合を形成することに起因していると思われる．

(2) 二酸化炭素クラスターの構造

Murthy らの経験的ポテンシャルを用いて，サイズが40までのクラスターの最安定構造を計算することができた．このクラスターについては，系統的に構造を研究した報告がなく，今回得られた構造のうち，約30のクラスターの構造は新規の構造である．

最安定構造の特徴を調べるために，クラスター内に存在する近接13分子の局所構造を解析した．LJポテンシャルに従う原子クラスターの構造と比較すると，二酸化炭素分子の持つ異方性のために，分子重心位置の規則性が低下していることがわかった．

また，サイズが35より小さいクラスターでは，20面体構造をベースとした構造を持つが，サイズが35で結晶構造に類似した構造に転移することがわかった．サイズが40

までのクラスターの構造を計算したことにより、この構造転移を明らかにすることができた。

(3) 水クラスターの構造—水素結合の構造への影響

経験的ポテンシャル TIP3P と TIP4P を用いて計算を行った。最安定構造と水素結合の方向が異なる多くの局所安定構造が得られた。そこで、水素結合の数を変えずに、その方向を変化させるオペレーターを導入し、最適構造を求める効率を改善することができた。

このクラスターについては分子数が 30 までについて構造最適化を行った。水クラスターの構造最適化は、二酸化炭素や LJ クラスターの最適化より困難であることがわかった (図 3)。水クラスターの構造最適化の困難さは、水素結合ネットワークの変化により、類似のエネルギーを持つ多くの構造が生成可能であるためであると考えられる。

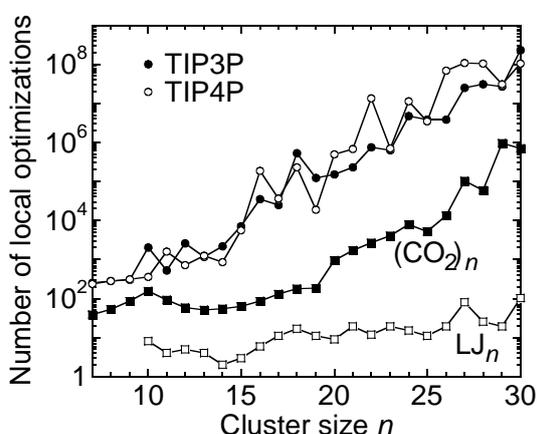


図 3 モデルポテンシャル TIP3P と TIP4P による水クラスターの最安定構造を計算するのに必要な局所最適化数のサイズ依存性とその二酸化炭素クラスター、LJ クラスターとの比較

得られた結果から、5つのクラスターにおいて本最適化法が既報の構造より安定な構造を検出していることもわかった。今回得られた構造と既報の構造を比較すると、水素結合ネットワークが主に異なる場合と水分子の重心の相対位置が異なる場合があった。それぞれの例を図 4 と 5 に示す。

(4) 構造最適化法の展望

上記の最適化法では、30~40 分子程度のクラスターまでの構造最適化が現実的な時間内で行えることがわかった。そのサイズを超えたクラスターについては、最安定構造を計算することが困難である。例えば、水 30 量体の計算を参考にすると、40 量体のクラスターの最安定構造を計算するには、1 CPU の計算機では 100 年が必要であると推定される。したがって、研究対象とできるクラスターサイズをより大きくするために

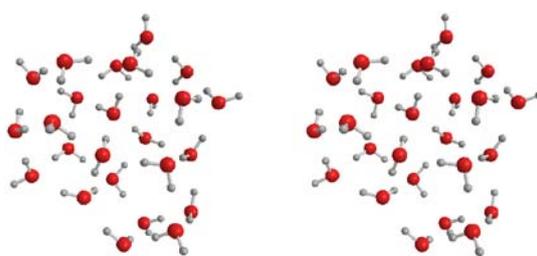


図 4 本最適化法で得られた TIP4P 水クラスター ($n=25$) の最安定構造のステレオ投影図

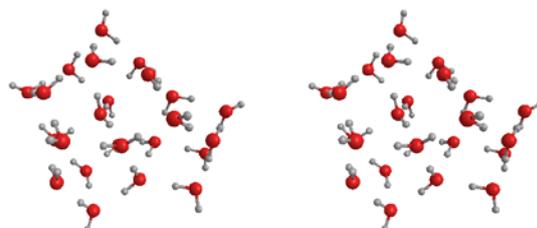


図 5 本最適化法で得られた TIP3P 水クラスター ($n=24$) の最安定構造のステレオ投影図

は、さらなる改良が必須である。

先に既述したように、最適化では、エネルギーの低下のみが許容されている。この最適化アルゴリズムをさらに改良するには、谷の検索 (局所安定構造検索) 終了後に、その近傍の鞍部を検索する。鞍部ではエネルギーが高くなるが、その中でもエネルギーの低い鞍部を検索し、その鞍部を通して、別の谷 (局所安定構造) を探す。これにより山を越えて谷から谷への移動を可能にする。これにより、クラスター構造最適化法が改良できるか検討する必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Hiroshi Takeuchi, Development of an Efficient Geometry Optimization Method for Water Clusters, Journal of Chemical information and Modeling, 48, 2226 - 2233, 2008, 査読有
- ② Hiroshi Takeuchi, Geometry Optimization of Carbon Dioxide Clusters $(\text{CO}_2)_n$ for $4 \leq n \leq 40$, Journal of Physical Chemistry A, 112, 7492 - 7497, 2008, 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① 竹内浩、大きな Lennard-Jones クラスターの構造最適化—2種の構造変化オペレーターを用いたヒューリスティック法の検

- 証一、第 22 回分子シミュレーション討論
会、平成 20 年 11 月 17-19 日、岡山
- ② 竹内浩、分子クラスターの構造に関する
理論的研究： $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n = 26 - 30$ 、分子
科学討論会、平成 20 年 9 月 24-27 日、
福岡
 - ③ 竹内浩、水クラスターの最安定構造に関
する研究、第 21 回分子シミュレーション
討論会、平成 19 年 11 月 26-28 日、金沢
 - ④ 竹内浩、分子クラスターの構造に関する
理論的研究： CO_2 、平成 19 年 9 月 17-20
日、仙台

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 浩 (TAKEUCHI HIROSHI)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：10216856

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし