

分子回転にオイラー角及び四元数を用いた一般化超球面探索法による

ホルムアルデヒド多量体の構造探索

(和歌山大院システム工¹, 和歌山大システム工², 量子化学探索研究所³, 東北大院理⁴)

高田谷 吉智¹, 山門 英雄², 大野 公一^{3,4}

[序] 分子間の相対配置の探索は、将来的に結晶構造の予測につながり重要である。最近では、ホルムアルデヒド二量体の相対配置の探索が数多く行われている[1-5]。今回我々は、ホルムアルデヒド多量体について、一般化した超球面探索法[6]を用い、分子形状を固定した状態で、分子回転にオイラー角及び、四元数を用いた相対配置の探索を ab initio 法で行った。

[方法] 一般化した超球面探索法は、ヘッシアン行列の固有値の平方根で固有ベクトルをスケールすることにより平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)を自動的に探索する方法である。今回、初期構造は、オイラー角及び四元数での探索とともに、ホルムアルデヒドの分子面に垂直方向へ3.0Å並進移動させた構造とした(図1)。四元数による分子の回転は、原点からのベクトル(a, b, c)が $a^2 + b^2 + c^2 = 1$ を満たし、そのベクトルを軸とし原点からベクトルの先端を見込んで時計回りに θ° 回転をさせるものである。ホルムアルデヒド二量体の探索では、一般化した超球面探索法に適用した変数は、原点に固定している分子以外の1分子についての並進移動(x, y, z)とオイラー角による回転(Ψ , Θ , Φ)または、四元数による回転(a, b, θ)であり、それぞれ計6変数となる。電子状態計算には Gaussian09 を用い、計算方法は MP2、基底関数は 6-31G とした。

[結果] ホルムアルデヒド二量体について図1の構造から、構造最適化を行った結果、オイラー角での探索及び四元数での探索ともに実験と計算で知られているT字型(対称性:Cs)の相対配置[1-5, 7]が得られた。その構造を図2に示す。図2の構造を初期構造とし全面探索を行った結果、オイラー角の探索では8個のEQが探索され、その内T字型を含む独立な構造が2個であった。四元数を用いた探索では、5個のEQが得られ、その内T字型を含む独立な構造は2個であった。オイラー角及び四元数を用いた回転で得られた独立な構造2つのうち、T字型の構造以外に平面型(対称性: C_{2h})の相対配置が得られており(図3)、この構造は先行研究で知られている[1-5]。全面探索に要した計算時間は、オイラー角での探索では181時間9分、四元数での探索では87時間13分であった。

[結論] ホルムアルデヒド二量体の探索について、オイラー角及び四元数を用いた全面探索で、独立な二種類の相対配置が得られ、先行研究の相対配置を再現できた。また、今回の場合、分子回転に四元数を用いた方が効率よく探索できることが明らかになった。現在さらに、ホルムアルデヒド三量体についても同様の方法で、オイラー角及び四元数を用いた全面探索を進めている。

[1] J. M. Hermida-Ramon and M. A. Rious, *J. Phys. Chem. A* (1998) 102, 10818. [2] A. Vila, A. M. Grana, R. A. Mosquera, *Chem. Phys.* (2002) 281, 11. [3] H. Yamakado, Y. Sawada, K. Ohno, bunshikagaku-touronkai, (2012) 3P113. [4] G. A. Dolgonos, *Chem. Phys. Lett.* (2013) 585, 37. [5] K. Ohno, H. Yamakado, bunshikagaku-touronkai, (2014) 4E07. [6] K. Ohno, Y. Osada, S. Maeda, bunshikagaku-touronkai, (2010) 1E15. [7] B. Nelander, *J. Phys. Chem.* (1980) 73, 1034.

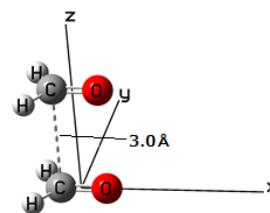


図1 ホルムアルデヒド二量体探索の初期構造

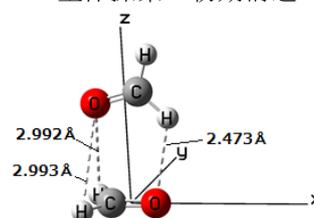


図2 構造最適化を行った結果

(オイラー角・四元数共)

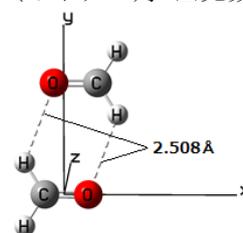


図3 全面探索で得られた平面型の相対配置

(オイラー角・四元数共)