

高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターの検討

寺前裕之^{1*}、石原康行¹、上夏井勝¹、五色裕紀¹、石元孝佳²、長嶋雲兵²¹城西大学理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)²産業技術総合研究所、JST-Crest

(〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第二)

【序論】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、最適化手法として通常 Newton-Raphson 法などが用いられる。しかし、あらかじめ最安定構造になるべく近い初期構造を与える必要があり、また一つの安定構造から出発して他の安定構造を求めることができないといった問題点がある。そのため予想困難な構造が存在している場合、その構造最適化は容易には行えない。例えば、寺前、Michl によって示されたように、直鎖の炭化水素化合物、例えば C_4Y_{10} の構造式で与えられる化合物には従来考えられていた anti と gauche 構造以外にも ortho 構造が存在するが、Y がフッ素原子の場合以外は長らくその構造は考慮されておらず検討すらされていなかった。フッ素原子の場合には報告されていたが詳しい検討はなされていなかった。

一方、Shinjo らによって提案された高次元アルゴリズム [1] に基づく分子動力学計算においては、安定構造に近い初期構造を与えずに分子構造を最適化する事が可能であり、一つの安定構造から他の安定構造を求めることすら可能となる。そのためこのような従来の最適化法での問題点が解決され、非経験的に安定構造を決定することが可能である。

高次元アルゴリズムを適用し、混合性パラメーターを適当に選ぶ事により比較的小さい分子では最適化構造が容易に得られることは以前に報告した [2]。本研究では前回の発表[3]に引き続き $n-X_4Y_{10}$ 分子($X=C, Si$; $Y=H, F, Cl, Li$)分子のコンフォーマー探索を高次元アルゴリズムを用いて行うことにより、混合性パラメーターおよび混合性を表す行列の固有値の選び方がどのような影響を及ぼすかを系統的に調べることを目指した。

【計算方法】

高次元アルゴリズムによるダイナミクスは、次の手続きで行った。系のエネルギーは式(1)のハミルトニアンで与えた。ここで p_i, p_j は運動量、 b_{ij} は運動に混合性を導入する行列、 x_i は分子内の i 番目の原子の位置座標、 $V(x_i)$ は力学系のポテンシャルエネルギーで、ab initio 分子軌道計算で求めた分子の全エネルギーを与える。ここで系の全エネルギーを保存しながら、式(2)-(4)で与えられる運動方程式に従い、ヴェルレ法を用いて各原子の次ステップの位置座標を求めた。

混合性を表す行列 \mathbf{B} は次のように定める。単位行列 \mathbf{I} と乱数から作った対称行列 \mathbf{A} より行列 \mathbf{D} を(5)式より求める。 \mathbf{D} からグラムシュミットの直交化法により行列 \mathbf{C} を求める。正定値行列 \mathbf{B} は固有値 ε

($0 \leq \varepsilon < 2$)を適当に与えることにより(6)式により \mathbf{C} より求まる。ここで \mathbf{B} の固有値である ε の大きさを混合性の程度を表すことにし、 $\mathbf{1}$ との差の最大値を混合性パラメーター (または mixing パラメーター) と呼ぶことにする。固有値が 1 である場合には非対角項の混合は行われず、1 からの差の絶対値が大きいほど混合が行われると考えられる。

ここで ε の与え方については、従来は図 1 に示すような一次関数でフィットする方法[2]を

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{p_i b_{ij} p_j}{\sqrt{m_i m_j}} + V(x) \quad (1)$$

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \sum_j \frac{b_{ij} p_j}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (2)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = f_i \quad (3)$$

$$\ddot{x}_i = \sum_j \frac{b_{ij} f_j}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (4)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{I} + \lambda \mathbf{A} \quad (5)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{C} \varepsilon \mathbf{C}^T \quad (6)$$

試みてきたが、有効に運動の混合が起こらない場合があるため、今回は更に二次関数および四次関数で与える方法についても試みた。

【結果と考察】

初期座標はトランス構造を仮定して、Gaussian03 を用いて 3-21G 基底による ab initio 分子軌道法計算により最適化構造を求め使用した。分子ダイナミクス計算は Gamess プログラムに高次元アルゴリズムを組み込んだものを使用し、初期運動エネルギーは 0.05 a.u. とし、繰り返し計算はそれぞれ 20000 回行った。

図 1 に示したように mixing に関する固有値の分布を、従来の一次関数を用いる場合に加えて二次関数と四次関数を用いた。運動の混合はより高次の関数を用いることでより効果的になることが期待される。図 1 では mixing パラメーターは 0.20 の場合を示している。

図 2-図 4 にそれぞれ mixing に関する固有値の分布を一次、二次、四次関数を用いた場合について、C₄H₁₀ 分子の 20000 回の計算における炭素骨格の二面体角のプロットを示す。いずれも mixing パラメーターは 0.15 の場合を示した。一次関数を用いた場合でも、mixing を行わなかった場合よりも二面体角の振れは増加しているが、高次の関数を用いた場合により多くの二面体角を通るようになることがわかる。特に四次関数を用いた場合に顕著に見られることがわかる。

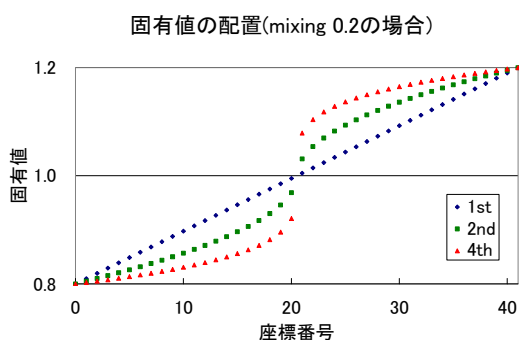


図 1 mixing の固有値の分布

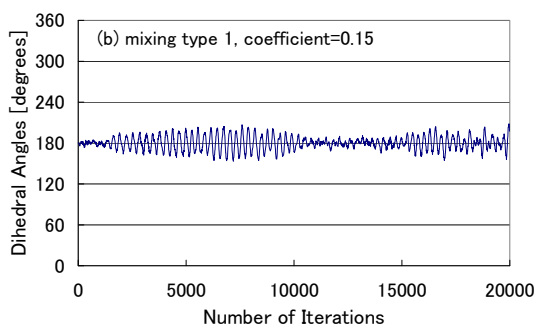


図 2 固有値を一次関数で与えた場合

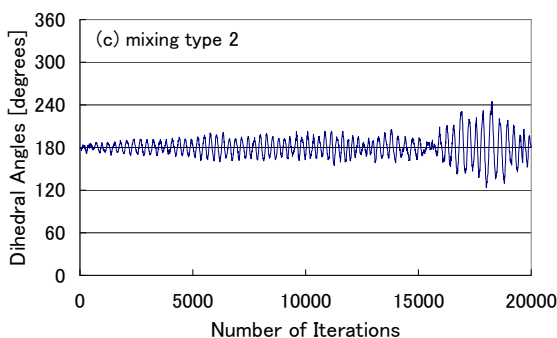


図 3 固有値を二次関数で与えた場合

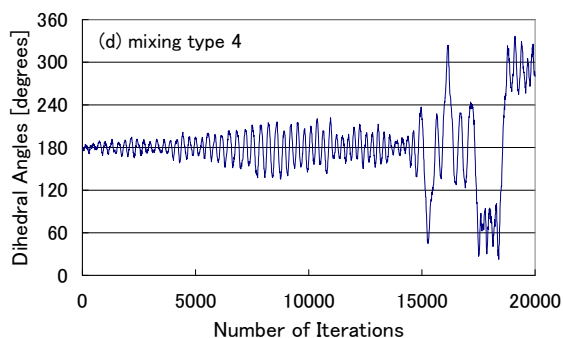


図 4 固有値を四次関数で与えた場合

他の分子を含めた詳細については当日発表する。

参考文献

- 1) 新上和正, “高次元アルゴリズム –最適化問題を解く 1つの方法–”, 日本ファジー学会誌, **11**(3), 382(1999).
- 2) K. Ohtawara, H. Teramae, “Study on optimization of molecular structure using hamiltonian algorithm”, Chem. Phys. Lett., **390** (2004) 84-88.
- 3) 寺前他、分子構造総合討論会、2006、静岡