

新規な数値積分法による分子の構造最適化の精度向上

中川 克己

MO BASICS Research

(〒223-0062 横浜市港北区日吉本町 3-1-1-201 e-mail:nakagawa.katsumi@nifty.com)

【緒言】

DV-X α 法のような数値基底を用いる分子軌道法では質の高いMOが得られるが、物理量の計算に数値積分誤差が伴う。エネルギー勾配（分子中の原子核に働く力）の計算では特にその影響が大きい。昨年秋の年会で著者はこの誤差を軽減する方法を提案し、得られたエネルギー勾配を使って第3周期迄の原子を含む分子について精度よく構造最適化が行える事を示した¹⁾。しかし第4、第5周期の原子を含む分子については依然として誤差が大きく構造最適化が行えなかった²⁾。

高次元空間における数値積分では、準乱数によって配列された標本点を使用する Monte-Carlo法が用いられる事が多い。しかし今回著者は標本点の配列法を改良し、またエネルギー勾配に関わる被積分関数の性質に合わせた幾つかの改良も併用して数値積分の精度を向上させる事に成功した。DV-X α 法にこの方法を適用した結果、第4、第5周期の原子を含む分子に対しても的確に構造最適化が行える様になった。またこの方法は様々な性質を持つ被積分関数に応用できるので、数値基底を用いる分子軌道法の実用性をさらに高める事が期待される。

【方法】

分子軌道法では被積分関数は通常原子核の近傍で特に大きな値（絶対値）をとる。そのまま数値積分を行うと、各標本点での被積分関数の値が極端にばらつき数値積分の精度が出ないので、DV-X α 法では以下のように対応している。即ち実在の空間（空間 B）とは別に分子を構成する原子 i 毎に固有の空間 A_iを用意し、この空間において一様な密度で配列した標本点を空間 B の標本点に写像する。また所望の積分 $I = \iiint f dw$ を空間 A_iにおける積分 $I_i = \iiint f g_i \frac{\partial w}{\partial v} dv$ の i に関する和に置換する。ここで g_i は被積分関数の空間 A_i への分割比で $\sum_i g_i = 1$ を満たし、 $\frac{\partial w}{\partial v}$ は空間 A_i と空間 B における体積要素の比である。空間 B の原子核近傍で標本点が密に分布する様に標本点を写像する関数を選ぶと、空間 A_i の標本点における被積分関数 $f g_i \frac{\partial w}{\partial v}$ の値のばらつきが抑えられるので数値積分の精度が向上する。

しかし準乱数を用いて配列させた空間 A_i の標本点の分布は実際には一様ではなく、誤差の原因となっていた。そこで著者は空間 A_i に面心立方格子（FCC）を配列して標本点とした。この標本点を用いると、数値積分の値は被積分関数を 2 次式で内挿して積分したのと同じ精度を持つ³⁾。Fig.1 に、空間 $([-1,1], [-1,1], [-1,1])$ で値を 1.0 に規格化した $I \propto \iiint \exp[-(x^2 + y^2 + z^2)/a^2] dv$ を従来の準乱数による標本点と FCC 配列の標本点を用いて数値積分した時の誤差を示す。横軸は使用した標本点の数であり FCC 配列の標本点の使用による積分精度の向上が見て取れる。この他にも標本点の配列の分布の対称性や標本点の写像の関数形を、被積分関数の性質に合わせて最適化

してエネルギー勾配の計算を行った。

【結果】

Fig.2 に z 軸方向に配置した SnTe 分子のエネルギー勾配の核間距離 (R) 依存性を示す。37600 点/原子の標本点を用いて計算した。 R は実測の核間距離 (2.5228 Å) によって規格化した。力は (Hartree/原子単位長) を単位として示している。全ての R において、Sn 原子に働く力の z 成分 $F_z(\text{Sn})$ と Te 原子に働く力の z 成分 $F_z(\text{Te})$ は均衡が取れており、両者は $R=1.0$ で交差している。また x 方向に働く力 F_x や y 方向に働く力 F_y は十分に小さく、合理的な結果が得られた。

エネルギー勾配の計算結果を使って前回と同様に McIVER, Komornicki の用いたアルゴリズム⁴⁾ により第 4 周期原子からなる Se_6 分子 (D_{3d} , 椅子型 6 員環) と第 5 周期元素からなる I_3Sb 分子 (C_{3v}) の構造を最適化した。最適化された構造のパラメーターを実測値と合わせて Table 1 (Se_6) と Table 2 (I_3Sb) に示す。エネルギー勾配の計算には各々 18800 点/原子、37600 点/原子の標本点を用いた。いずれにおいても的確な構造が得られた。

	experimental	optimized
$R(\text{Se-Se})$	2.34 Å	2.21~2.29 Å
$\angle \text{Se-Se-Se}$	102°	100.7~102.6°

Table 1 Experimental and optimized structure of Se_6 molecules.

	experimental	optimized
$R(\text{I-Sb})$	2.719 Å	2.730~2.789 Å
$\angle \text{I-Sb-I}$	99.1°	99.4~102.3°

Table 2 Experimental and optimized structure of I_3Sb molecules.

(参考文献)

- 1) 中川克己、日本コンピューター化学会 2012 秋季年会 講演予稿集 2005 66
- 2) K.Nakagawa, J. Comput. Chem. Jpn, **11**,4, 194 (2012)
- 3) K.Nakagawa, Bull. Soc. Discrete Variational X α ,**23**,1&2,88 (2010)
- 4) J.W.McIVER Jr., A.Komornicki, Chem. Phys. Letters, **10**,3,303 (1971)

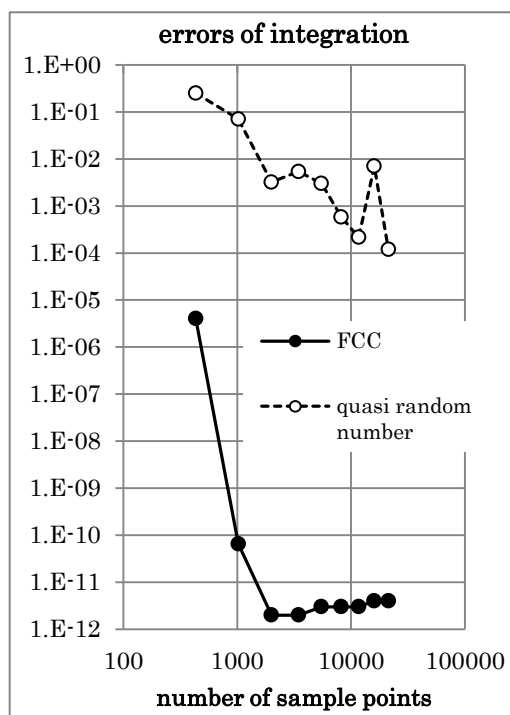


Fig.1 Errors of numerical integration with FCC sample points (solid) and with quasi-sample number sample points (vacant).

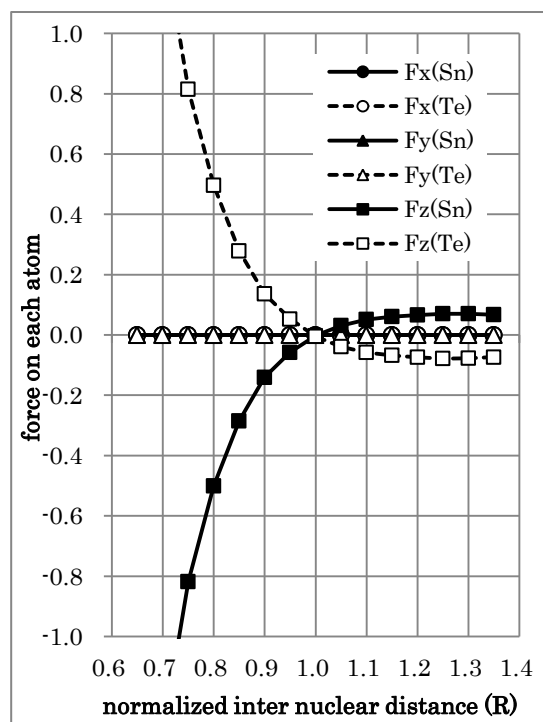


Fig.2 Calculated force on each atom of a SnTe molecule as a function of normalized inter nuclear distance (R).