高次元アルゴリズムによる分子構造の最適化

5H－2

大田原 一成　寺前 裕之
ＡＴＲ環境適応通信研究所

分子構造を最適化する方法として高次元アルゴリズムを用いる方法を提案する．高次元アルゴリズムを用いることで，効率良くポテンシャル面を探る事ができ，ひとつの安定点から出発しても別の安定点を求める事ができることを示す．例としてHNCの安定点から出発して，HCNの構造を求めた結果を紹介する．

1. はじめに

1970年代末に *ab initio* 分子軌道計算によってエネルギー勾配法が利用できるようになってから，電子状態計算により分子の構造を求めることが広く行われるようになった．分子構造の最適化には通常Newton-Raphson法，最大傾斜法，共役勾配法などが用いられるが，これらの方法では初期構造として極小値の近傍から始める必要がある．またlocal minimumを脱し，同時に幾つもの極小値を求める事が出来ない．Local minimumを脱する方法として，モンテカルロ法や焼き鈍し法があるが，各々，エネルギーの高い不安定構造に計算時間の多くが掛かったり，criticalな所での温度コントロールの困難さがある．また，これらの方法を *ab initio* 分子軌道法と組み合わせて用いられた事は希であると思われる．

そこで，*ab initio* 計算による分子構造のおおまかな最適化手法として古典力学系のダイナミクスを利用した高次元アルゴリズム[1,2]を用いた．高次元アルゴリズムを用いることで，ポテンシャル面を効率良く探る事ができ，一つの極小値から出発しても別の極小値を求めることもできる．例としてHNC分子の安定点から出発してHCN分子の構造を探索した結果を示す．

2. 計算方法

系のエネルギーは次のハミルトニアンで与えた[1]．

$$H[p_{j\alpha}, q_{j\alpha}] = \frac{1}{2}\sum_{j\alpha}^{N3}\left(\frac{p_{j\alpha}^2}{m_j} + V[q_{j\alpha}]\right) \tag{1}$$

ここで m は原子の質量，$q_{j\alpha}$，$p_{j\alpha}(\alpha{=}x,y,z)$ は j 番目の原子の座標とその共役変数．N は原子数，$V[q_{j\alpha}]$ はポテンシャルエネルギーで，*ab initio* 計算で求めるエネルギーの期待値．このように系の全エネルギーは，最適化のコスト関数であるポテンシャルエネルギー，各原子の速度とエネルギー勾配法で計算される力で決めた運動エネルギーからなる．続いて系の全エネルギーを保存しながら，ヴェルレ法で各原子を動かすことを繰り返すことで，連続的な構造変化を生成した．連続的な運動を追跡し，ポテンシャルエネルギーの最小値を更新することで最適解とする．この時，運動が混合性を持ち，充分な時間で運動の追跡が出来るなら最適化ができる．

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HONDO5を元にして作成した．HNC分子の計算にはRHF法を用い，基底関数として6-31G**基底を使用した．運動方程式の解法はヴェルレ法を用い，時間刻みは0.05として6000ステップの運動を行った．以降，a.u.(原子単位)を単位系に用いる．

3. 結果と考察

HNCの最適構造から出発して運動させた時の全ポテンシャルエネルギーの変化を図1に示す．また運動過程におけるH-CおよびH-Nの距離の変化を図2に示す．初期値として与えた運動エネルギーの影響を見るため，ここでは4種類について示してある．図3に運動エネルギーの初期値が0.134の場合(図1,2で右上に位置するグラフ)の分子構造を100ステップ毎に示す．

A new method to optimize molecular geometory using Hamiltonian algorithm

Kazushige Ohtawara (ohtawara@acr.atr.co.jp) and Hiroyuki Teramae (teramae@acr.atr.co.jp)
ATR Adaptive Communications Research Laboratories
2-2-2 Hikaridai, Seika-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0288, Japan

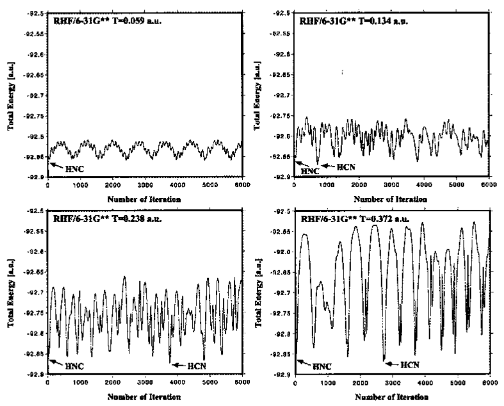

図 1. 全ポテンシャルエネルギーの時間変化

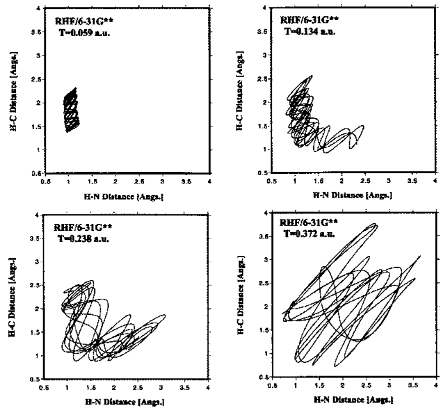

図 2. 運動過程における H-C, H-N の距離の変化

与えた運動エネルギーの初期値が 0.059 の場合は，水素原子は窒素原子の近傍に留まって HNC 構造を保っているが，0.134 以上の場合は図 3 に見られるように，水素原子の窒素原子から炭素原子側への遷移が起こり (1-7)，HCN 構造もとっている事がわかる (8)．さらに逆の炭素原子側から窒素原子への遷移が起こり (9-12)，これらの運動を繰り返しながら安定な構造を自律的に探索している様子が図 1, 図 2 からわかる．運動を開始してから比較的早い時期の 800 − 900 ステップで，別の local minimum である HCN 構造の近傍を通過した．この計算では時間刻みを 0.05 としたので，時間刻みをさらに長くとる事が可能であれば，より短い計算ステップ数で HCN 構造に近づく事ができると思われる．

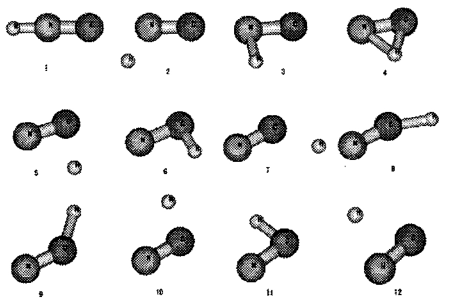

図 3. 分子構造の変化 (初期運動エネルギー 0.134 a.u.)

図 2 から初期値として与える運動エネルギーが大きくなるにつれて，運動する範囲が広くなっていく事がわかる．初期運動エネルギーを大きく与えた方が最適化の効率が良くなるように思われるが，0.535 と 0.372 より大きくした場合には計算の途中で原子の変位量が大きくなり過ぎたため，分子が分解，SCF 計算が発散した．これらから，最適化に対して効率が良い時間刻み値と運動エネルギーの初期値が存在すると思われる．

通常用いられる Newton-Raphson 法などの構造最適化手法では，HNC の最適化構造から出発した場合には HNC 構造しか求まらず，HCN 構造を求めることは出来ない．

図 1 中に最も HCN の安定構造に近くなった点を矢印 (HCN) で示す．この点の構造は力の値が 10^{-2} 程度残っており，まだ精度は粗い．しかし，これらの点から吸熱しながら運動をさせるか，これらの点を初期値として他の最適化手法，例えば Newton-Raphson 法に切り換える事で，正確な最適構造を得る事ができると考えられる．

参考文献

1) K. Shinjo and T. Sasada, "Hamiltonian Systems with Many Degrees of Freedom: Asymmetric Motion and Intensity of Motion in Phase Space", Phys. Rev. E54, pp4686-4700 (1996).

2) 斎藤, 新上, 種田, 大田原, 下川, 平田, 北川, 倉持, 恩田, 小松崎, 野口, "高次元アルゴリズムの原理と応用", *ATR Technical Report*: TR-AC-0049 (2000).

3) 大田原一成, 下川信祐, 新上和正, "新物質の安定構造の探索", 情報処理学会第 60 回全国大会予稿集, 6H04 (2000).

4) 寺前裕之, 大田原一成, 新上和正, "高次元アルゴリズムによる分子構造の最適化", 2001 計算化学討論会, pp. 110-111 (2001).

5) 寺前裕之, 大田原一成, "高次元アルゴリズムによる分子構造の最適化", 2001 分子構造総合討論会 (2001).