

分子の効率的な局所安定構造探索法の開発

(早大先進理工) 伊丹 崇裕、中井 浩巳

【序】分子軌道法や密度汎関数理論などの第一原理計算の利点として、構造最適化計算が挙げられる。これは、ポテンシャルエネルギー超曲面(PES)上の停留点を理論的に探索することであり、分子の安定・遷移構造を得ることができる。これらの構造に関する情報を知ることが、熱力学や反応速度論などにおいて様々な物理量を決定するうえで基礎的な問題であり、極めて重要である。一般的に第一原理計算における局所安定構造は、化学的直感や実験から得られる値を初期座標として入力し、構造最適化する事で決定される。しかし、この手続きにより得られる結果は初期座標に大きく依存するため、未知の局所安定構造の決定に対しては多くの試行錯誤が要求され効率が悪い。そこで本研究では、新しい局所安定構造探索法を提案することで、すべての局所安定構造を効率的に求めることを目指した。

【方法】局所安定構造探索のための理論的手法として、モンテカルロ(MC)法が広く用いられている。しかし、この方法はシミュレーション温度が低い場合エネルギー障壁を越えることができず、また高い場合、低エネルギー領域を適切にサンプリングすることができないという欠点を持つ。これに対してマルチカノニカル MC 法[1]は、通常の MC 法と比較して、広範囲のエネルギー領域を効果的にサンプリングできる。これは、正準分布を与えるボルツマン因子 $\omega_B(E)$ からマルチカノニカル重み因子 $\omega_{multi}(E)$ を求め、これを繰り返し更新することで達成される。また、(1)式より、 $\omega_{multi}(E)$ を reweighting することで任意の温度 T における確率分布 $P_{canon}(T, E)$ を得ることができる。

$$P_{canon}(T, E) \propto P_{multi}(E) \omega_{multi}^{-1}(E) \exp(-E/k_B T) \quad (1)$$

ここで、現れたピークに対応する構造を抽出することで局所安定構造を得ることができる。しかし、この方法ではエネルギーは近い異なる局所安定構造を区別することは困難である。また、一度求めた局所安定構造でさえその近傍を何度も探索する。結果として、全領域を探索するためには、数十万から数千万のステップ数を必要とし、第一原理計算と組み合わせたシミュレーションは現実的ではない。そこで、本研究ではマルチカノニカル MC 法に分子類似性の概念[2]を適用することで、上記の問題解決を目指した。具体的には、マルチカノニカル MC シミュレーションの過程で、既知の局所安定構造の類似度評価関数と近い場合、構造を採用するが第一原理計算を行わないで次のステップに進む。今回採用した類似度評価関数は、次式の TANIMOTO 係数である。

$$T_C = \frac{\sum (x_{ik} x_{jk})}{\sum x_{ik}^2 + \sum x_{jk}^2 - \sum (x_{ik} x_{jk})} \quad (2)$$

ここで x_{ik} 、 x_{jk} はそれぞれ化合物 i および j についての記述子の値を表す。

【結果と考察】本手法の有効性を検証する目的で、4原子系(H_2CO)に対してテスト計算を行った。この系には4種類の局所安定構造(SP1~SP4)の存在が報告されている[3]。図1は、HF/6-31G(d,p)計算によるエネルギーダイアグラムである。表1に、それぞれの安定

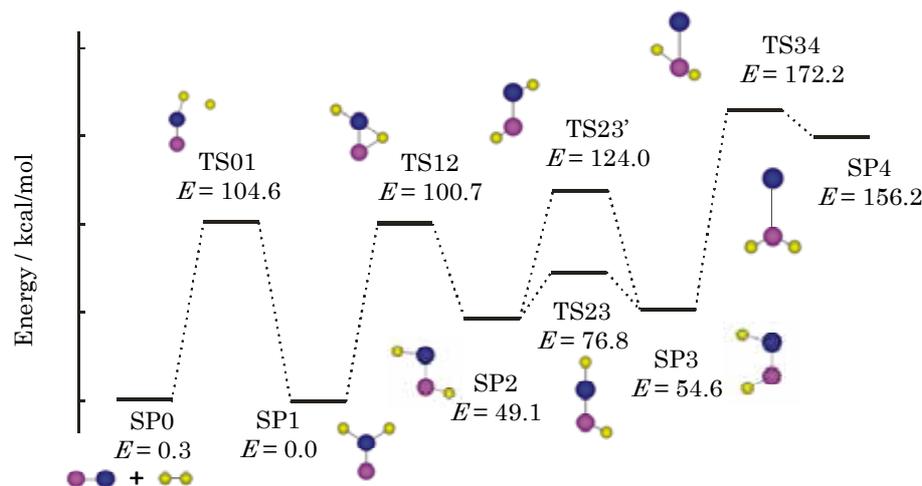


Fig. 1. Energy diagram of H_2CO .

構造間の類似度評価関数の値を示す。これは類似度が高いほど1に近い値をとる。この結果、エネルギーによる分離が困難と考えられるSP2(トランス体)とSP3(シス体)の構造が、類似度評価関数により分割できることがわかる。

Table 1. Molecular similarity parameter of each stable structure.

	SP1	SP2	SP3	SP4
SP1	1.000	0.901	0.923	0.622
SP2	-	1.000	0.982	0.770
SP3	-	-	1.000	0.797
SP4	-	-	-	1.000

次に、 H_2CO に対する通常マルチカノニカルMCシミュレーションを行った。第一原理計算はHF/6-31G(d,p)で行い、初期構造はランダムに発生させ、温度は8,000 Kとした。マルチカノニカル重み因子は、10,000ステップ毎に更新し、10回目のみ100,000ステップのシミュレーションを行った。表2に、各回において採用された構造の総数(N_{accept})を示す。また、類似度評価関数によりSP1~SP4に分類された構造数の内訳を示す。この表から、マルチカノニカル重み因子を更新することで、高エネルギー領域までサンプリングが可能になっている様子がわかる。特に、最も高いエネルギーを持つSP4は、5回の更新により初めてサンプリングされている。ただ、この間にもSP1やSP2などの低エネルギー構造を何度もサンプリングしていることもわかる。これらを更新過程で除外すれば計算効率が向上する。全体として、安定構造に類似される構造は約3割である。約7割のその他に分類されたものの多くは、 H_2+CO などの分離系である。今後、これらの構造も何らかの方法で評価することで更なる計算効率の向上が図れるものと考えている。

Table 2. Numbers of N_{accept} , $N_{\text{SP1}}-N_{\text{SP4}}$, and N_{other} in multicanonical MC simulation of H_2CO .

	Update number of ω_{multi}										Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
N_{accept}	6308	5829	4252	4945	5531	5737	4317	4950	4631	45354	91854
N_{SP1}	169	144	196	205	113	29	0	0	41	3288	4185
N_{SP2}	2533	839	249	353	464	1211	1192	2150	1105	7809	17905
N_{SP3}	217	4	0	23	9	62	44	274	315	913	1861
N_{SP4}	0	0	0	0	45	16	20	207	0	567	855
N_{other}	3389	4842	3807	4364	4900	4419	3061	2319	3170	32777	67048

[1] B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 9.

[2] Y. Takahashi, S. Fujishima, and H. Kato, *J. Comput. Chem. Jpn.* **2** (2003) 9.

[3] K. Bondensgard and F. Jensen, *J. Chem. Phys.* **104**, 8025 (1996).