1E15　　　超球面探索法の一般化　基本特性及び適用性の検討

（豊田理研[1]　東北大院理[2]　京大白眉センター[3]）大野公一[1]　長田有人[2]　前田理[3]

【序】永らく化学反応経路の全面的自動探索は４原子以上では全く不可能とされてきたが[1]、我々は超球面探索法によってこれが可能になることを示し[2]、さまざまな問題に応用してきた。しかし、超曲面上の安定点(EQ)や鞍点(TS)の探索に関し、超球面探索法がどのような特性をもつのか、どのような応用・拡張が可能かなど、検討の余地がある。今回は、超球面探索法を一般化するとともに、その基本特性及び適用性を検討した結果を報告する。

【Generalized Scaled Hypersphere Search Method (GSHS 法)】

超曲面上に存在する EQ や TS を予備知識なしに自動探索することを考える。EQ や TS では、勾配（１次微分）がすべて 0 であり、Hessian（2 次微分）の固有値 Λ_i が、EQ では全部正、TS では１つだけ負で他は全部正である。

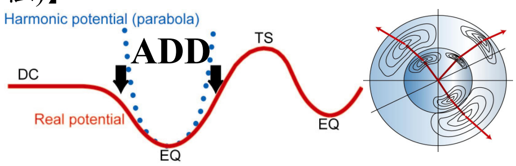

図１　ADD と超球面探索(SHS)法

複数個の EQ の間に TS が存在すると、一方の EQ から他方の EQ へと移動するにつれ、非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion, ADD)が発生する（図１）。そこで、ADD が極大となる方向を、超球面上での実際の関数値の極小として検出し、超球面の大きさを拡大しながら追跡すれば、EQ の周囲の TS を自動的に探り当てることができると期待される。しかし、これを通常の座標空間で行うと、うまく行かない。なぜならば、一般に超曲面の Hessian には異方性があり、超球面上での関数値が最小となるのは、Hessian の最小固有値の固有ベクトルの方向になり、ADD の極大に対応しないからである。

そこで、Hessian の固有ベクトル Q_i を固有値 Λ_i の平方根でスケールし、$q_i=\Lambda_i^{1/2} Q_i$ を新たな座標として導入すると、EQ の周囲は２次微分までの範囲で完全に等方的な超曲面となる。このようにスケールした座標を用いて超球面探索を行えば、ADD が極大となる方向に沿った探索が可能になる。これが 2004 年に報告した Scaled Hypersphere Search(SHS)法である[2]。ただし、これまで SHS 法による化学反応経路探索では、Hessian の固有ベクトルとして原子の質量の効果を含む基準座標を用いてきた。ここでは、Hessian の固有ベクトルをそのまま用いて、ADD を追跡するアルゴリズムを Generalized Scaled Hypersphere Search (GSHS)法とよぶことにする。GSHS 法は、原子集団のポテンシャル超曲面に限らず、一般的な多変数関数の EQ や TS の探索にも適用できることが期待される。

【GSHS 法の適用性の検討】

空間に２個の極小点が存在するときに、一方から他方の点を、GSHS 法で自動探索できるかどうかを調べるため、1 つの頂点を中心に単調かつ等方的に減衰して水平になる窪み関数 $F(r)$を、中心位置をずらして２個重ね合わせてつくった 3 次元空間の曲面に GSHS 法を適用した。中心間距離 R で 2 個の $F(r)$を合成し、１点から出発して、２つの極小点 (EQ) を鞍点 (TS) を経由して自動検出できたかどうかを、表１にまとめて示す。窪み関数としては、距離 r の２乗を指数にもつ Gauss 型(e^{-ar^2})、距離の 4 乗を指数にもつ QuadExp 型(e^{-ar^4})、距離の２乗を分数の分母にもつ Lorentz 型($a/(a+r^2)$)の 3 種類を採用し、半値幅と頂点の高さはすべて同一とした。距離 R や r には、窪み関数の半値幅(FWHM)を 1 としてスケールした値を用いた。

中心間距離 R が小さ過ぎると、２つの窪みが融合し極小(EQ)が１つになる。極小(EQ)が２つ存在しても、窪み同士が殆ど融合し、TS と EQ の高低差が 10^{-3} 以下になると、2 つ目の極小は見つからない。R が小さ過ぎる融合領域(Merging Zone)とは異なり、窪み同士が分離でき相互自動探索可能な領域の下限は、Gauss 型では R=0.86、Lorentz 型では R=0.60 であった。両者の違いは、Gauss 型の方が Lorentz 型より頂点が平らなので２つの窪みが融合しやすいためと考えられる。

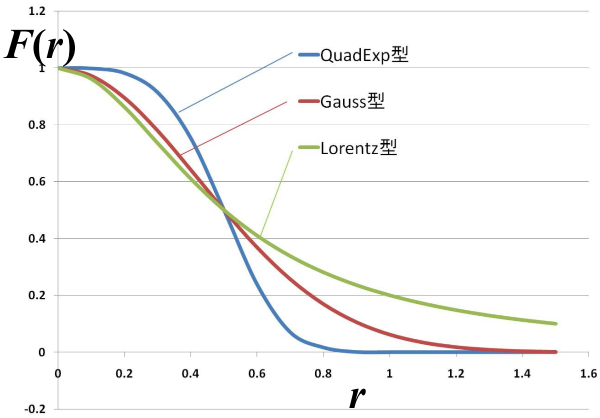

図２　　窪み関数 $F(r)$の r 依存性

中心間距離 R が大きくなり過ぎると、一方の窪み関数の中心位置における他方の関数値が非常に小さくなるため、一方の極小から他方を探索できなくなる。R が大きすぎて窪み同士が絶縁する領域(Isolating Zone)とは異なり、窪み同士が相関し相互自動探索可能な領域の上限は、Gauss 型では R=2.86 付近であるのに対し、Lorentz 型では、Gauss 型の限界より約３倍遠く離れた R=8.60 でも TS を経由して他の極小をみつけることができた。この違いは、同じ半値幅でも Gauss 型より Lorentz 型の方がはるか遠くまで裾が広がっているためである。

QuadExp 型(e^{-ar^4})は、図２のように頂点付近が極端に平らであり、中心間距離 R が半値幅(FWHM=1)以内では、極小が 1 点になるか 2 個の窪みがほぼ融合する。また、R>1 では、一方の中心における他方の関数値が 10^{-5} 以下になり、一方の窪みに対する他方の影響が小さ過ぎる。現実の超曲面では稀であろうが、QuadExp 型のように 3 次以下の項が完全に欠落した非常に特殊な場合には、GSHS 法による探索が機能しなくなる恐れのあることがわかった。

表１　中心間距離 R の 2 個の窪み関数の和からなる３次元曲面に対する GSHS 法の適用性

窪み関数	相互自動探索可能な領域	相互自動探索不能な領域	
Gauss 型	0.86≦R≦2.86	R<0.86	2.86<R
Lorentz 型	0.60≦R≦8.60	R<0.60	8.60<R
QuadExp 型	―	全領域	

【結論】　Hessian の固有値がすべて正である窪みどうしが、互いに明瞭に分離されているとともに、一方の窪みの影響が他方の中心位置まで十分に到達していれば、Hessian の固有値と固有ベクトルを利用する一般化超球面探索法(GSHS)法によって、一方から他方へと鞍点を経て自動探索できることがわかった。相互自動探索可能な窪み間距離の範囲は、窪みの底の形が平坦でなく、窪みの裾(端)がより遠方に到達するほど、広くなることがわかった。

[1] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley (1999).

[2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. **A 109**, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. **A 110**, 8933 (2006).