

3P105

超球面探索法による分子集団構造の予測

～部分構造固定による探索の高効率化～

(東北大院・理¹, 豊田理研²)○長田 有人¹, 大野 公一², 河野 裕彦¹

【序】分子クラスターや結晶のような分子集団の構造最適化は非常に興味深い問題である。このような系の多次元ポテンシャル表面は非常に多数の極小点を持つため、グローバルミニマムを効率的に探し出すことが解析の第一歩となるが、非常に多数の自由度のために困難な場合が多い。一方、化学反応経路探索のための超球面探索(SHS)法[1]は、非調和下方歪み(ADD)を化学反応が進行する兆候として検出するアルゴリズムであり、ADDを追跡することによって反応の遷移構造を初期推定なしで探索することができる。したがって、SHS法と固有反応経路(IRC)を下る既存の方法により反応経路ネットワークから非常に効率的に安定構造を探索することができる。また、探索する遷移構造はBell-Evans-Polanyi原理[2, 3]とADDとの関係性から、エネルギーの低い安定構造につながる構造を優先することが可能であり、この特徴を利用してこれまで20 - 30原子程度の分子クラスター集団の安定構造が求められてきた[4]。従来の方法は、全自由度で探索を行う方法であるため、20 - 30原子よりも大きな分子クラスターや結晶構造を扱う場合、効率的なアルゴリズムではあっても膨大な計算負荷を要すると考えられる。そこで本研究では、分子クラスターや結晶構造を構成する単位となる分子の内部座標を凍結し、その重心と配向の座標でSHS法を行うことにより探索の効率化を行った。

【方法】SHS法では、任意の安定構造から反応が起こる方向を指し示す兆候であるADDを仮想的な調和ポテンシャルエネルギーと実際のエネルギーとの差として検出する。SHS法を行うためには、ポテンシャルエネルギーのヘシアンから、分子振動の基準座標を求める必要がある。本研究では、分子集団の構造を考える際に、共有結合などの堅い部分を凍結し、相互作用の弱い軟らかい部分を変数とする取り扱いを行った。つまり、クラスターや結晶を構成する単位となる分子の内部座標は凍結し、その単位分子の相対位置と配向を変数とする。そのため、従来のようにそのまま分子振動の基準座標を用いることはできない。しかし、SHS法は、一般の数値最適化問題への応用も可能であり[5](一般化超球面探索法)、質量加重した基準座標を用いなくとも、ヘシアンを対角化して得た座標によりSHS法は十分なパフォーマンスを得ることができると。そこで、本研究では単位分子の重心座標と配向角(オイラー角)の変数に対するヘシアンを対角化して定義できる分子座標でSHS法を行った。SHS法が搭載されたGRRMプログラム[6]ではGaussianなどの量子化学計算プログラムから勾配とヘシアンを得ている。一般に量子化学計算プログラムでは分子の直交座標についての勾配とヘシアンが得られるため、本研究では、重心と配向の分子座標に変換する必要がある。次のように改良を加え重心と配向の座標に対する勾配とヘシアンを得た。(1)量子化学計算プログラムで直交座標に対する勾配とヘシアンを得る。(2)重心と配向の座標に対する直交座標の変分ベクトル(または行列)を差分法で求める。(3)直交座標に対する勾配とヘシアンに(2)の変分行列を作用させ、重心と配向に対する勾配とヘシ

アンを得る。

【結果・考察】従来の SHS 法では、水の 8 量体クラスタの最安定構造を求める研究が既に行われている[4]。この探索では座標を凍結せず、追う反応経路の本数を制限しているため、探索の自由度は $3 \times 24 - 6 = 66$ 変数である。一方、本研究では、分子集団の振動自由度が $3 \times 8 - 6 = 18$ 、単位分子ごとの配向の自由度が $3 \times 8 = 24$ であるため、探索の自由度は 42 であり、20 変数の削減になる(表 1)。参考のために、SHS 法で全面探索を行ったときの計算時間と自由度の関係を表 2 に示した。4 原子系(6 自由度)と 5 原子系(9 自由度)の時間を比較すると、それぞれ約 10 時間と 80 時間であるため、自由度が 2/3 になれば計算時間は 1/8 になる。つまり、1 カ月単位の計算が 2~3 日になり、1 年単位の計算が 1~2 カ月となるという大幅な計算時間の短縮が見込める。そこで、テスト計算として水の 2 量体クラスタの構造を RHF/6-31G で探索した。探索の自由度は従来法で 12 変数、凍結した座標で 7

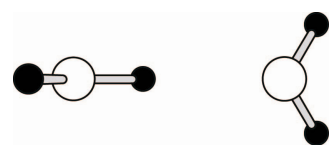


図 1. 水の 2 量体クラスタのグローバルミニマム

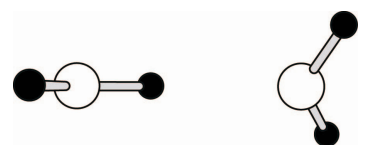


図 2. ADD の方向に座標を動かして得られた構造

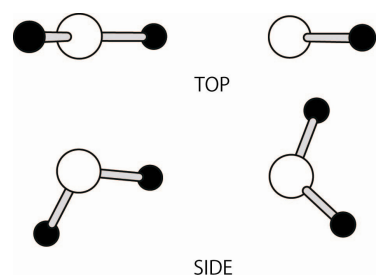


図 3. 水 2 量体の遷移構造

変数となるが、安定構造(図 1)の周囲で ADD を探したところ、ADD の数は、それぞれ 60 個、15 個という結果になった。得られた ADD の 1 つの指し示す方向に座標を動かしたところ、図 2 のような構造がどちらの場合でも得られた。水の 2 量体クラスタを RHF/6-31G で現在のデフォルトのパラメータ値で完全探索すると、遷移状態として水分子がねじれた構造が得られる(図 3)。図 2 で示した ADD の示す方向は、ほとんどの成分が水分子の回転(ねじれ)であるため、このまま ADD を追跡する図 3 で示した遷移状態に到達すると考えられる。分子内の自由度を凍結しても、重要な ADD を見落とさずに、大幅な計算負荷の軽減が可能であることが確認できた。さらにサイズの大きな水クラスタに対する適用結果および解析的な勾配、ヘシアンを用いた場合の計算コストの評価の詳細は当日発表する。

[1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.

[2] Bell, R. P. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1936**, *154*, 414.

[3] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 1333.

[4] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4527.

[5] 大野、長田、前田 第 4 回分子科学討論会、1E15

[6] http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/koukai/ohnok/GRRM_HOME.HTM

表 1 従来法と分子内座標を凍結した場合の自由度

	(H ₂ O) ₈	(H ₂ O) ₁₀	(H ₂ O) ₁₅	(H ₂ O) ₂₀
従来法	66	84	129	172
分子内座標凍結	42	54	84	114

表 2 系の自由度と GRRM プログラムによる反応経路全探索の計算時間(1CPU)

原子数	自由度	構造数	計算時間
3	3	3	1 h
4	6	14	10 h
5	9	43	80 h