

大規模分子の構造最適化の収束法に関する研究

(東大院工*, 東大生研**) ○紀平昌吾*, 平野敏行**, 佐藤文俊**

A study on geometry optimization method for large scale molecules

(Graduate School of Engineering, the University of Tokyo*,

Institute of Industrial Science, the University of Tokyo**)

○Shogo Kihira*, Toshiyuki Hirano**, Fumitoshi Sato**

【序論】

大規模分子における構造最適化において、1点計算に要する計算機資源が膨大である他、構造の自由度の増加に伴い探索空間が広大となり、探索ステップ数が増加し、最適化構造を得ることが難しい。大規模分子における構造最適化を成功させるためには、1点計算の高速化と最適化構造探索の効率化の2つの克服すべき課題が挙げられる。本研究では最適化構造探索の効率化に注目した。構造最適化を効率良く行うためには、大規模分子に適した座標系、(擬似)Hessianの計算方法、探索アルゴリズムを選択する必要がある。

座標系は cartesian coordinate, Z-matrix coordinate, redundant internal coordinate[1]が知られている。原子の結合をもとに内部変数を冗長にとる redundant internal coordinate は大規模分子系に用いると変数が多く大掛かりなものになると考えられる。Hessianには、解析的に計算したHessianを利用することが望ましいが、大規模分子のHessianの計算コストを考えると現実的ではない。そのため擬似Hessianの利用が適当であり、Hessianの更新方法の一つとしてBFGS法がよく用いられている[2]。最適化構造探索アルゴリズムはNewton-Raphson法, RFO法[3], GDIIS法[4], GEDIIS[5]法といった2次収束法が良く用いられる。それぞれの手法には特徴があり、段階や求めたい結果によって使い分けることが求められる。RFO法, GEDIIS法, GDIIS法を段階に応じて切り替えるハイブリッドな手法が提案されている[5]。

本研究では大規模分子の構造最適化における最適化構造探索の効率化のため、各計算法をプログラミング、タンパク質を含むいくつかの分子において種々の方法による構造最適化計算を行い、問題点や特徴を探った。加えて、最適化構造探索アルゴリズムとして新たにAnderson法[6]の導入を行い、効果的な最適化構造探索アルゴリズムの開発を目的とした。

【大規模分子系における各構造最適化法の調査】

タンパク質を含むいくつかの分子について構造最適化計算を行った。ここでは9残基134原子のタンパク質であるオキシトシン(PDB ID:2MGO)での結果について示す。計算はB3LYP/6-31G*レベルで行い、溶媒として水をPCMモデルで付加した。座標系にはredundant internal coordinateを、Hessian updateにはBFGS法、アルゴリズムにはRFO法・GEDIIS法・GDIIS法のハイブリッド法を用いた。

図 1 にステップ毎のエネルギーと最終構造との RMSD, RMS force, MAX force を示した. エネルギーは最初の 10 ステップで急激に減少し, その後は 0.01 Hartree 程度の変化となった. また RMSD は 27 ステップ以降から変化が少なくなり (約 0.05 Å 以下), ほとんど構造は変化していないことがわかった. したがって, このモデル計算では 30 ステップ付近で局所構造が得られたと判断した. RMSD とほぼ同時に MAX Force も小さくなっており, このことから, タンパク

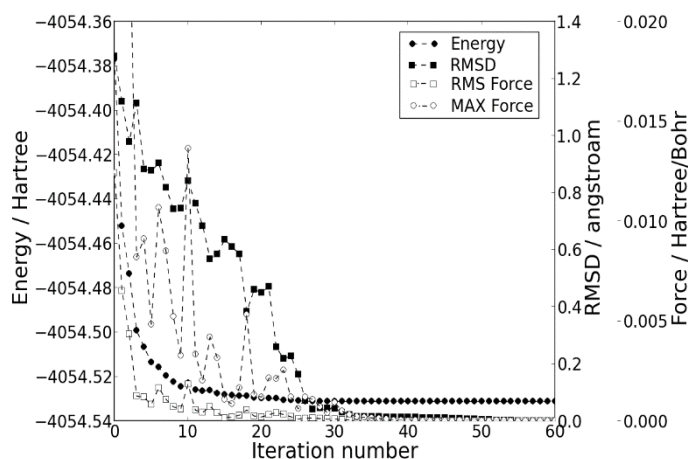


図 1 ステップ毎のエネルギー

質の構造最適化の収束基準としてエネルギー, RMS force, MAX Force, Δ RMSD を用いるのが妥当であると考えられる. さらなる構造最適化計算の効率化のためには, 収束過程における Force が大きい箇所を詳細に確認する必要がある.

【最適化構造探索アルゴリズムの開発】

Anderson 法は SCF 計算にも用いられる非線形方程式の反復解法の 1 つで, 混ぜあわせ率を状況に合わせて変化できる動的なミキシング法である. ミキシング率は (SCF) 計算に使用した物理量とそれにより得られた物理量の差が最小となるように求める. つまり $i - 1$ 回目の (SCF) 計算で $\mathbf{y}^{(i)}$ が得られ, これを含めた過去の 2 点による更新で新たに $\mathbf{x}^{(i)}$ を得るとすると,

$$\mathbf{u}^{(i-1)} = \mathbf{x}^{(i-1)} + \theta^{(i-1)}(\mathbf{x}^{(i-2)} - \mathbf{x}^{(i-1)}) \quad (1)$$

$$\mathbf{v}^{(i)} = \mathbf{y}^{(i)} + \theta^{(i-1)}(\mathbf{y}^{(i-1)} - \mathbf{y}^{(i)}) \quad (2)$$

として, これらの差のノルム (の 2 乗) を最小化するように $\theta^{(i-1)}$ を決定する.

$\theta^{(i-1)}$ は次の式で求められる.

$$\theta^{(i-1)} = \frac{\mathbf{r}^{(i-1)} \cdot (\mathbf{r}^{(i-1)} - \mathbf{r}^{(i-2)})}{\|\mathbf{r}^{(i-1)} - \mathbf{r}^{(i-2)}\|^2} \quad (3)$$

$$\text{ただし } \mathbf{r}^{(i-1)} = \mathbf{y}^{(i)} - \mathbf{x}^{(i-1)} \quad (4)$$

この $\theta^{(i-1)}$ を用いて, 更新された値 $\mathbf{x}^{(i)}$ は,

$$\mathbf{x}^{(i)} = \mathbf{u}^{(i-1)} + b^{(i-1)}(\mathbf{v}^{(i)} - \mathbf{u}^{(i-1)}) \quad (5)$$

で与えられる. ここで $b^{(i-1)}$ は $0 < b^{(i-1)} \leq 1$ を満たすパラメータである. 構造最適化における具体的な残差の取り方は Newton-Raphson 法や RFO 法のステップを用いる方法などが考えられ, 現在試行中である. 詳細な結果については当日発表する.

【参考文献】

- [1] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, *J. Comp. Chem.* **17**, 49 (1996).
- [2] Ö. Farkas, HB, Schlegel, *J. Chem. Phys.* **111**, 10805 (1999).
- [3] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, R. Shepard, *J. Phys Chem.* **89**, 52 (1985).
- [4] P. Császár, P. Pulay, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **114**, 31 (1984)
- [5] X.Li, and M. J. Frisch, *J. Chem. Theory. Comp.*, **2**, 835 (2006).
- [6] D. G. Anderson, *J. ACM.* **12**, 547 (1965).