

物性値に拘束条件を課した構造最適化計算手法の開発

¹ 北大院総化, ² 北大触媒研○原田 伊織¹, 中山 哲², 長谷川 淳也²

Constrain geometry optimization using physical properties

○Iori Harada¹, Akira Nakayama², Jun-ya Hasegawa²¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University²Institute for Catalysis, Hokkaido University

【Abstract】 Catalytic reactions occurring on surface or in solution are a complex process involving various molecular species and configurations. In a complex molecular system, the potential energy surface is very complicated, and since there is a large number of equilibrium structures, it is often difficult to determine the target structure in a conventional way. Here, we propose a method of geometry optimization that takes into account physical properties obtained by experiments. In this method, we introduce the penalty function, which is a monotonically increasing function as the calculated physical property is deviating from the experimental value, and this penalty function is added to the potential energy function. Then, this target function is minimized using the geometry optimization algorithm. We demonstrate the feasibility and validity of this approach.

【序論】 表面や溶液内における反応系は多様な分子種や分子構造に由来する複雑分子系である。実験データが存在する場合、理論計算では様々なモデルを提案し、化学的直感に基づく試行錯誤によってモデルの妥当性を検証している。単純な分子では安定構造の数が少ないため分子構造の決定は比較的容易に行うことができるが、複雑な分子系ではポテンシャル曲面が複雑であり、安定構造が非常に多くなるため、従来のやり方では構造決定が困難な場合が多い。そこで、本研究ではこのような問題に対して、実験の観測結果を計算条件の一部とした構造最適化計算の手法を提案する。これにより、初めから観測結果あるいは物性値を理論計算に取り入れることにより、探索する空間を制限し、実験データと理論値を比較する手間や恣意的なモデル作成による誤差を軽減することができると考えられる。

【方法】 既知の物性値(Ω^{exptl})を拘束条件として理論計算に導入する。実験データから得られる物性値(Ω^{exptl})と計算から得られる物性値(Ω^{calc})を用いて、ポテンシャルエネルギー関数 E に以下のペナルティ関数 $G^{[1]}$ を加えて構造最適化計算を行う。ペナルティ関数 G は既知の物性値(Ω^{exptl})と計算から得られる物性値(Ω^{calc})がほぼ一致するような空間に探索領域を制限している。

$$G(\mathbf{R}; \gamma) = \frac{\Delta\Omega(\mathbf{R})^2}{\Delta\Omega(\mathbf{R}) + \gamma} \quad (\gamma: \text{平滑化パラメーター}) \quad , \quad \Delta\Omega(\mathbf{R}) = |\Omega^{calc}(\mathbf{R}) - \Omega^{exptl}|$$

ポテンシャルエネルギー関数 E にペナルティ関数 G を加えても、与える初期構造によっ

ては目的の構造とは異なる極小値に収束する可能性がある。この場合、以下の原子間距離 r_{ij} を変数としたガウス関数 W^{21} を利用し、極小値から抜け出して新しい構造の探索を開始させる。

$$W(\mathbf{R}; h, \beta) = \sum_{t' \leq t} \prod_{i < j} \exp \left\{ -\frac{(r_{ij} - r_{ij}^t)^2}{2\beta^2} \right\} \quad (\beta: \text{パラメーター})$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

上の関数をポテンシャルエネルギー関数 E に以下のように加えて目的関数 F とし、この関数に対して構造最適化計算を行うことも試みた。

$$F = E + \sigma G(1 + hW) \quad (\sigma, h: \text{パラメーター})$$

【結果】本発表ではイオン化エネルギーを物性値として計算を行った。試算の段階であるため、既知の物性値 (Ω^{exptl}) はパラメータとして与える (Ω^{ref})。まず、銅カルボニル化合物に適用した (図 1)。銅カルボニル化合物では二つの安定な構造が存在するため、通常の構造最適化計算を行うだけでは、どちらか一方の構造しか得られない。しかし、図 1 の上の構造を初期構造とし、解離した状態の Ω^{ref} に物性値を設定して本手法を適用すると、図 1 に示すように、目的の解離した状態の構造を得ることができた。

次に、ホルムアルデヒドに対して計算を行った。初期構造をホルムアルデヒドの安定構造とし、一酸化炭素と水素分子に解離した状態の Ω^{ref} を用いて本手法を適用したところ、ホルムアルデヒドの安定構造付近でペナルティー関数 G が小さくなる構造が得られ、解離状態の構造を得ることができなかった。そこで、ガウス関数を加える手法を適用したところ、図 2 に示すように、ホルムアルデヒドの安定構造から出発して目的とした解離状態の構造を得ることができた。次に、解離状態における内殻電子のイオン化ポテンシャルを拘束値として用いて計算すると、ガウス関数を加えなくても目的の解離状態の構造を得ることができた。他の応用例については当日発表する。

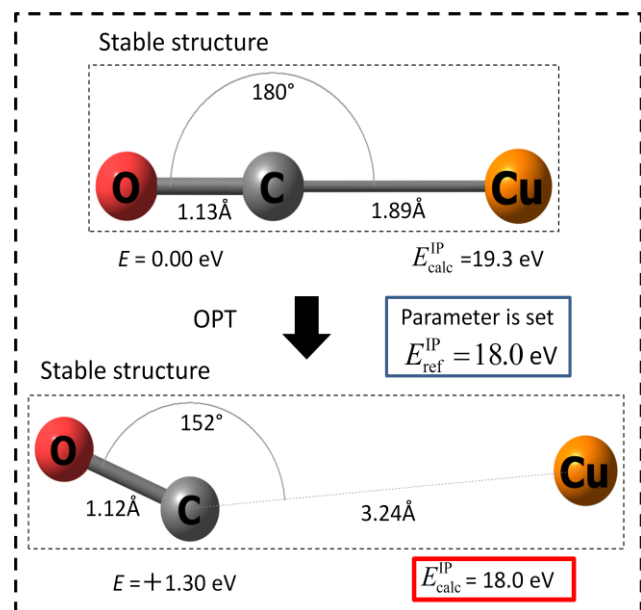


Fig.1. Geometry optimization using penalty function G

【参考文献】

- [1] B. G. Levine, J. D. Coe, and T. J. Martinez, J.Phys.Chem.B. 2008, 112, 405-413.
- [2] A. Laio and M. Parrinello, Proc. Natl. Acad. Sci. 2002, 99, 12562-12566.