

進化的計算法を用いた振動状態計算法の開発 (慶大院理工) 中田 雄介, 菅原 道彦, 藪下 聡

【序】

進化的計算法の一つである遺伝的アルゴリズム (GA) は交叉, 突然変異, 適者生存という生物進化のメカニズムを取り入れて開発された確率的探索・最適化手法である. この手法は最適化する解の表現方法と解の候補を評価する関数を変えることにより, 様々な分野の最適化問題で利用できることが知られている. 本研究では GA を量子力学計算に利用することを考え, 振動状態計算法への応用を試みた.

従来の基底関数展開法を用いた変分計算では, 特に高励起状態の計算において, 膨大な計算量を要する大行列の対角化が避けられない. また, 多次元の計算を行なう場合, 必要とされる基底関数の数が次元数のべき乗に比例して増加するため計算が困難となる. そこで本研究では通常の線形変分計算の代わりに, 波動関数を非線形試行関数により表現し, その未知パラメータを GA で最適化することで効率的に計算することを目指している.

【理論及び計算結果】

GA を用いてシュレディンガー方程式を解く際には, まず波動関数を試行関数 $\Psi^{trial}(\mathbf{p})$ によって表現する. Ψ^{trial} はパラメータ $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots)$ によって形状が変化する関数である.

次に, 以下のような評価関数 I を定義する.

$$I(\mathbf{p}) = \exp \left[- \frac{\sum_{i=1}^{N_e} \left| \{(H - E)\Psi^{trial}(\mathbf{p}, r)\}_{r=r_i} \right|}{\sum_{i=1}^{N_e} |\Psi^{trial}(\mathbf{p}, r_i)|} \right] \quad (1)$$

H : ハミルトニアン

E : 固有値

r_i : 評価点の座標

N_e : 評価点の個数

この関数は Ψ^{trial} と E がシュレディンガー方程式を満たすときに 1 になる関数である.

ここで, $I = 1$ となるような Ψ^{trial} のパラメータ \mathbf{p} とエネルギー固有値 E の組を GA を用いて探索すれば, シュレディンガー方程式を解いていることに相当する.

本研究ではこの計算法を水三量体のフリッピング運動に関する振動状態計算に適用した. 適用した環状水三量体は図 1 のような構造をしている.

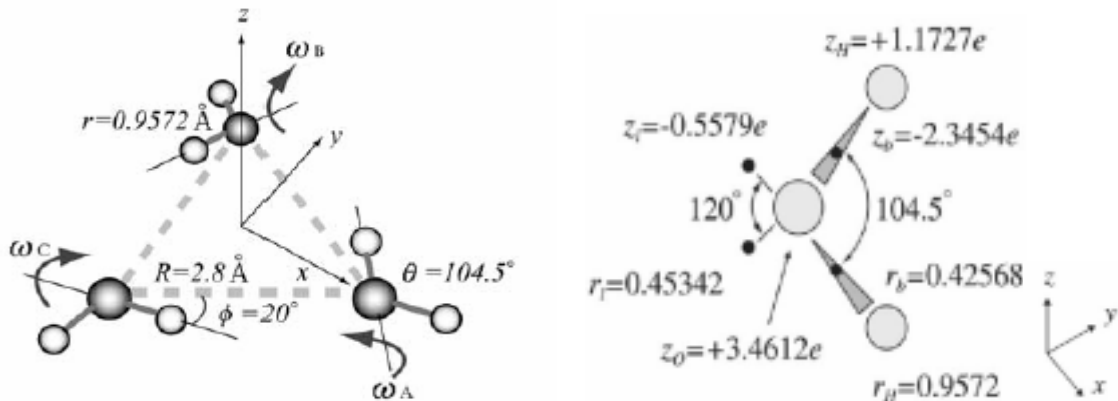


図 1 . 水三量体の構造[1]

注目するフリッピング運動は、水素結合に関与していない側（外部）の OH 結合が水素結合に関与している側（内部）の OH 結合軸の周りにねじれ運動することによって表される。これら 3 つの水素原子のフリッピング運動が、水三量体の内部振動に値する。このポテンシャルには 6 つの安定構造があり、それぞれの対称性における基底状態を計算し、エネルギー差を求めることで、6 つの安定状態間を移動する速さを求めることができる。

水三量体のフリッピング運動に対するハミルトニアンとして次式を用いた。[2]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\Lambda} \sum_{v=A,B,C} \frac{\partial^2}{\partial \omega_v^2} + V(\omega_A, \omega_B, \omega_C) \quad (2)$$

$$V(\omega_A, \omega_B, \omega_C) = \sum_{i < j}^3 \left(\sum_{k \in i}^7 \sum_{l \in j}^7 332.0719 \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{m \in i}^4 \sum_{n \in j}^4 a \cdot \exp(-br_{mn}) - cR_{ij}^{-6} \right) \quad (3)$$

ω_v : O-O-O 面上を 0 とする外部水素原子の内部 OH 軸周りの回転角

Λ : 内部 OH 軸周りの慣性モーメント[3]

R_{ij} : $O_i \dots O_j$ 間の距離 ()

r_{kl} : i 分子の点電荷 k と j 分子の点電荷 l との距離 ()

r_{mn} : i 分子の電子対 m と j 分子の電子対 n との距離 ()

* r_{kl} と r_{mn} は各評価点の座標 ($\omega_A, \omega_B, \omega_C$) に依存する。

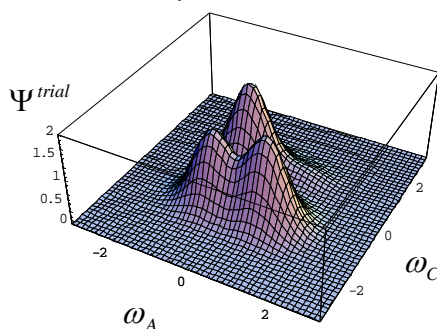
z_k, z_l : 点電荷の値 (a.u.)

$a = 119.26$ (kcal/mol) , $b = 0.51793$ () , $c = 3299$ (kcal/mol) [4]

このポテンシャルの対称性から、 A_g, E_u, E_g, A_u の計 6 タイプの試行関数を用いて計算を行った。

図 2 に GA 計算によって求められた A_g 状態の波動関数として $\omega_B = 55.8$ deg に固定したものと、比較対象として bit-strings GA 計算によって求められた E を示す。なお、計算条件は以下の通りである。

パラメータ数：22 (E 含む) , 親集団個体数：100 , 子集団個体数：100 , 遺伝子型：実数型
GA 世代数：7500 世代 , 評価点：区間内ランダムポイント (15*15*15)



評価値： $I = 0.66509$

固有値： $E = -285.06$ (cm^{-1})

* bit-strings GA 計算による固有値[1]

$E = -287.85$ (cm^{-1})

* 各点電荷と O 原子が互いに

無限に離れている時 $V = 0$ になる。

図 2 . GA 計算によって求められた波動関数 (A_g) の形

今後、 E_u, E_g, A_u の試行関数を用いた計算などを行い、当日報告する予定である。

[1] M.Sugawara,H.Nakanishi,and S.Yabushita, *Internet Electron.J.Mol.Des.*,**1**(2002),450-461

[2] A.van der Avoird,E.H.T.Olthof,and P.E.S.Wormer, *J.Chem.Phys.* , **105**(18),8034-8050(1996)

[3] E.H.T.Olthof,A.van der Avoird,and P.E.S.Wormer, *J.Chem.Phys.* , **105**(18),8051-8063(1996)

[4] J.C.Owicki,L.L.Shipman,and H.A.Scherage, *J.Chem.Phys.* , **79**(17),1794-1811(1975)