

### 3E11

## 超球面探索法に基づくクラスター構造の高速アニーリング

(東北大院理) ○前田 理・大野公一

**【序】** クラスターの安定構造は、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上のエネルギー極小点に相当する。多原子クラスターの PES 上には膨大な数のローカルミニマムが存在するが、実際の実験条件で生成するのはその中のいくつかだけであり、多くの場合、最安定構造およびそれに準ずるいくつかの非常に安定な構造のみが重要となる。これらを系統的に探索することができれば、クラスターの構造を議論することができる。全てのローカルミニマムを見つけ出せばこの問題は解決するが、ローカルミニマムの数は原子数の増加と共に指数関数的に発散してしまうので、有限時間内での計算でこれを実行するのは困難である。例えば、 $N$  個の原子からなるアルゴンクラスターのローカルミニマムの数  $n_{EQ}$  は、 $n_{EQ} = 0.00341\exp(0.983N)$  ような経験式で概算することができるが、 $N=20$  個で  $n_{EQ}$  は  $10^6$  個を越えてしまう。

一般に、ローカルミニマムの数密度は低エネルギー領域に向かうにつれて減少していくため、多数のローカルミニマムからなる巨大なポテンシャル井戸(ファネル)が形成される。従って上の問題は、全てのファネルとそれらの底の系統的な探索、と考えることができる。ファネルの数は有限であるが、膨大なローカルミニマムの中から重要なファネルとそれらの底を系統的に見出すことは難しい。実際の反応では、系は長時間のダイナミクスを経て安定な構造を探し出し、観測される構造に到達しているはずなので、原理的には、動力学(MD)計算によってこれを再現すれば良いはずである。しかし、MD 計算ではエネルギーが様々な振動モードに散逸してしまい、無駄な分子振動を計算しなければならず、反応障壁を高速に次々と越えて行くことはできない。一方、固有反応経路のような静的な経路を効率的に辿ることができれば無駄な振動は一切計算せずに済み、系を高速にアニーリングできると考えられる。

しかし、ローカルミニマムから反応経路を辿って別のローカルミニマムへと移動する手法がこれまで存在しなかった。我々は、PES の非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion: ADD)に注目し、これを検出し追跡してゆけばローカルミニマムから始まる近似的な反応経路を辿ることができることを発見した[1]。この原理に基づいて超球面探索法を開発し、十原子程度から構成される系の PES 全体の探索(global reaction route mapping: GRRM)を行う手法の構築と応用を行ってきた[2,3]。今回、上の問題に対する超球面探索法の応用について検討した。

**【超球面探索法】** 安定構造(EQ)の周りのポテンシャルは調和関数で近似できるが、遷移構造や解離極限へと向かうときにはポテンシャルは調和ポテンシャルから下方に歪む。従って、非調和下方歪みを化学反応の兆候として検出し追跡して行けば、反応経路を辿ってある EQ から別の EQ へと移動できる。

非調和下方歪みが極大となる方向は、調和ポテンシャルの等エネルギー面上でのエネルギー極小点として検出できる。ここで、出発点の EQ において得た基準座標  $\mathbf{Q}_i$  を対応する固有値  $\lambda_i$  でスケールした scaled normal coordinate  $\mathbf{q}_i (= \lambda_i^{1/2} \mathbf{Q}_i)$  を用いると、調和ポテンシャルの等エネルギー面は超球面となり、非調和下方歪みが極大となる方向の探索は EQ を中心とする超球面上でのエネルギー極小化問題に帰着する。

**【超球面探索法に基づくアニーリング】** 今回、超球面探索法の応用として、これに基づくアニーリング法を提案する。本手法では PES 全体を完全に探索しようとせず、得られている EQ のリストの中で最もエネルギーの低い EQ からの超球面探索法による移動を繰り返して、できるだけ速くファネルの底に到達しようとする。

各 EQ への超球面探索法の適用も簡略化した。通常の超球面探索法の応用では、超球面上

の極小点を全て見出すために逐次最適化消去法[2]を用いるが、低いエネルギー障壁を経るような経路は低振動モードの方向にあるため、 $l$  個の低振動モードのプラス方向とマイナス方向からの逐次最適化消去を各一回ずつ  $2l$  回行った(通常は全ての振動モードのプラス方向およびマイナス方向からの逐次最適化消去を、新たな極小が見つからなくなるまで繰り返す)。その結果最大  $2l$  本の反応経路が得られ、これらを極大点または解離極限にたどり着くまで追跡する。極大点にたどり着いた場合は、反対側へ最急降下法によって下って行き、新たな EQ を得る。

超球面探索法は、これまで得られた EQ の中でエネルギーの低いものから順番に、 $m$  番目に低いエネルギーのものまで適用する。低いエネルギーの EQ は探索が進むにつれて更新されて行き、現在のリストの中で  $m$  番目に低いエネルギーのものまで適用し終わった時点でその RUN を打ち切る。

初期構造はランダムに発生し、過去  $n$  回の RUN で新しいファネル(異なる RUN の EQ リストに重なりが無ければ異なるファネルとみなす)が見つからなければ探索を終了する。パラメータ  $n$  を十分大きく取っておけば、全てのファネルが得られるはずである。 $l$  と  $m$  が十分大きければ、各 RUN は通常の超球面探索法の応用による PES 全体の GRRM に相当するため、確実にファネルの底へと到達する。また、ランダムな構造からファネルの底への反応経路および底の周りでの反応経路ネットワークが情報として残るため、ファネルの特徴を知ることができ、そのファネルに落ち込んだときの底への到達のし易さを議論できる。さらに、各ファネルへ到達した RUN の数から、ファネルの広さを知ることができる。従って、どのような構造ができ得るか、また、どの程度でき易いかを知ることができる。

**【テスト計算】** テストとして、Lennard-Jones ポテンシャルで記述される  $\text{Ar}_{19}$  クラスタに本手法を適用した。 $\text{Ar}_{19}$  クラスタの PES 上には 500,000 個程度のローカルミニマムがあると概算されるが、ファネルは一つしか存在しない[4]。図 1 に、 $l=2$ ,  $m=10$  として十回の RUN を行ったときに本手法が辿ったローカルミニマムのエネルギー値を、辿った順番にプロットした結果を示す。ほとんどの RUN において、500,000 個の中のたった 10 個以下程度の EQ を経由して最安定構造に到達している。従って、上述の方法で膨大なローカルミニマムの中からファネルの底に向かって静的な反応経路を辿りながら系をアニーリングできることが分かった。 $l$  および  $m$  は 2 および 10 で十分であったが、より大きな系において一般的な値を検討する必要がある。全ての RUN がファネルの底に到達していることから、 $n$  は 1 で良いことになるが、これについてもより複雑な系で検討する必要がある。現在、カーボンクラスターに応用し、これらのパラメータおよび本手法の信頼性と効率について検討を行っている。

### 【文献】

- [1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.
- [2] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5472.
- [3] Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933.
- [4] Wales, D. J.; Doye, J. P. K.; Miller M. A.; Mortenson, P. N.; Walsh, T. R. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1.

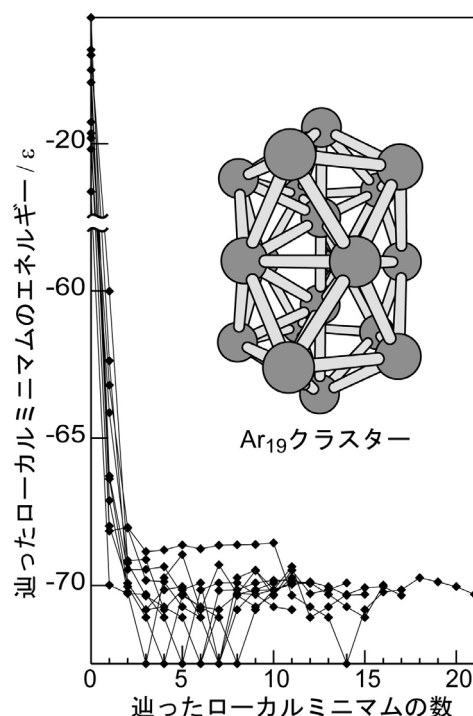


図 1、十回の RUN において本手法が辿ったローカルミニマムのエネルギー値 ( $\epsilon$  は二体間ポテンシャル井戸の深さ) のプロット。ゼロ番目は、最初に発生したランダムな構造のエネルギー値。