

高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターに関する研究

(城西大理¹・産総研²) ○寺前裕之¹、土屋恭平¹、石原康行¹、小山晃弘¹、佐藤麗¹、清野巧¹、坪寛之¹、石元孝佳²、長嶋雲兵²

【序論】

電子状態計算によって分子の局所安定構造を求める分子構造最適化では、最適化手法として通常Newton-Raphson 法などが用いられる。しかし、あらかじめ最安定構造になるべく近い初期構造を与える必要があり、また一つの安定構造から出発して他の安定構造を求めることができないといった問題点がある。そのため予想困難な構造が存在している場合、その構造最適化は容易には行えない。例えば、寺前、Michlによって示されたように、直鎖の炭化水素化合物、例えばC₄Y₁₀の構造式で与えられる化合物には従来考えられていたantiとgauche構造以外にもortho構造が存在するが、Yがフッ素原子の場合以外は長らくその構造は考慮されておらず検討すらされていなかった。フッ素原子の場合には報告されていたが詳しい検討はなされていなかった。

一方、Shinjo らによって提案された高次元アルゴリズム [1] に基づく分子動力学計算においては、安定構造に近い初期構造を与えずに分子構造を最適化する事が可能であり、一つの安定構造から他の安定構造を求めることも可能となる。そのためこのような従来の最適化法での問題点が解決され、非経験的に安定構造を決定することが可能である。

高次元アルゴリズムを適用し、混合性パラメーターを適当に選ぶ事により種々の分子のコンフォーマーの最適化構造が容易に得られることは以前に報告した [2]。本研究ではn-X₄Y₁₀分子(X=C, Si; Y=H, F, Cl, Li)分子のコンフォーマー探索を高次元アルゴリズムを用いて行うことにより、混合性パラメーターや初期のエネルギーの選び方がどのような影響を及ぼすかを系統的に調べることを目指した。

【計算方法】

高次元アルゴリズムによるダイナミクスは、次の手続きで行った。系のエネルギーは式(1)のハミルトニアンで与えた。ここで p_i, p_j は運動量、 b_{ij} は運動に混合性を導入する行列、 x_i は分子内の i 番目の原子の位置座標、 $V(x_i)$ は力学系のポテンシャルエネルギーで、ab initio 分子軌道計算で求めた分子の全エネルギーを与える。ここで系の全エネルギーを保存しながら、式(2)-(4)で与えられる運動方程式に従い、ヴェルレ法を用いて各原子の次ステップの位置座標を求めた。

混合性を表す行列 \mathbf{B} は次のように定める。単位行列 \mathbf{I} と乱数から作った対称行列 \mathbf{A} より行列 \mathbf{D} を(5)式より求める。 \mathbf{D} からグラムシュミットの直交化法により行列 \mathbf{C} を求める。正定値行列 \mathbf{B} は固有値 ε ($0 \leq \varepsilon < 1$) を適当に与えることにより(6)式により \mathbf{C} より求まる。ここで \mathbf{B} の固有値である ε の大きさを混合性の程度を表すことにし、 $\mathbf{1}$ との差の最大値を混合性パラメーター (または mixing パラメーター) と呼ぶことにする。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{p_i b_{ij} p_j}{\sqrt{m_i m_j}} + V(x) \quad (1)$$

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \sum_j \frac{b_{ij} p_j}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (2)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = f_i \quad (3)$$

$$\ddot{x}_i = \sum_j \frac{b_{ij} f_j}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (4)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{I} + \lambda \mathbf{A} \quad (5)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{C} \varepsilon \mathbf{C}^T \quad (6)$$

【結果と考察】

初期座標はトランス構造を仮定して、Gaussian03を用いて3-21G基底によるab initio分子軌道法計算により最適化構造を求め使用した。分子ダイナミクス計算はGamessプログラムに高次元アルゴリズムを組み込んだものを使用し、繰り返し計算はそれぞれ20000回行った。

図1に Si_4F_{10} と $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ 分子について2万回の繰り返し計算中での、それぞれの二面体角の分布について示した。初期運動エネルギーは0.2 a.u.である。 Si_4F_{10} 分子ではanti構造のみが存在し、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ではanti、gauche、orthoのいずれの構造も存在する。 Si_4F_{10} 分子では混合性パラメータをどのように与えてもあまり系統的な変化が見られないのに対して、 $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ 分子においては混合性パラメータの増加によりanti、gauche、ortho構造近傍の二面体角をとる構造の数が増加しているのが見えるのは興味深い。他の分子を含めた詳細については当日発表する。

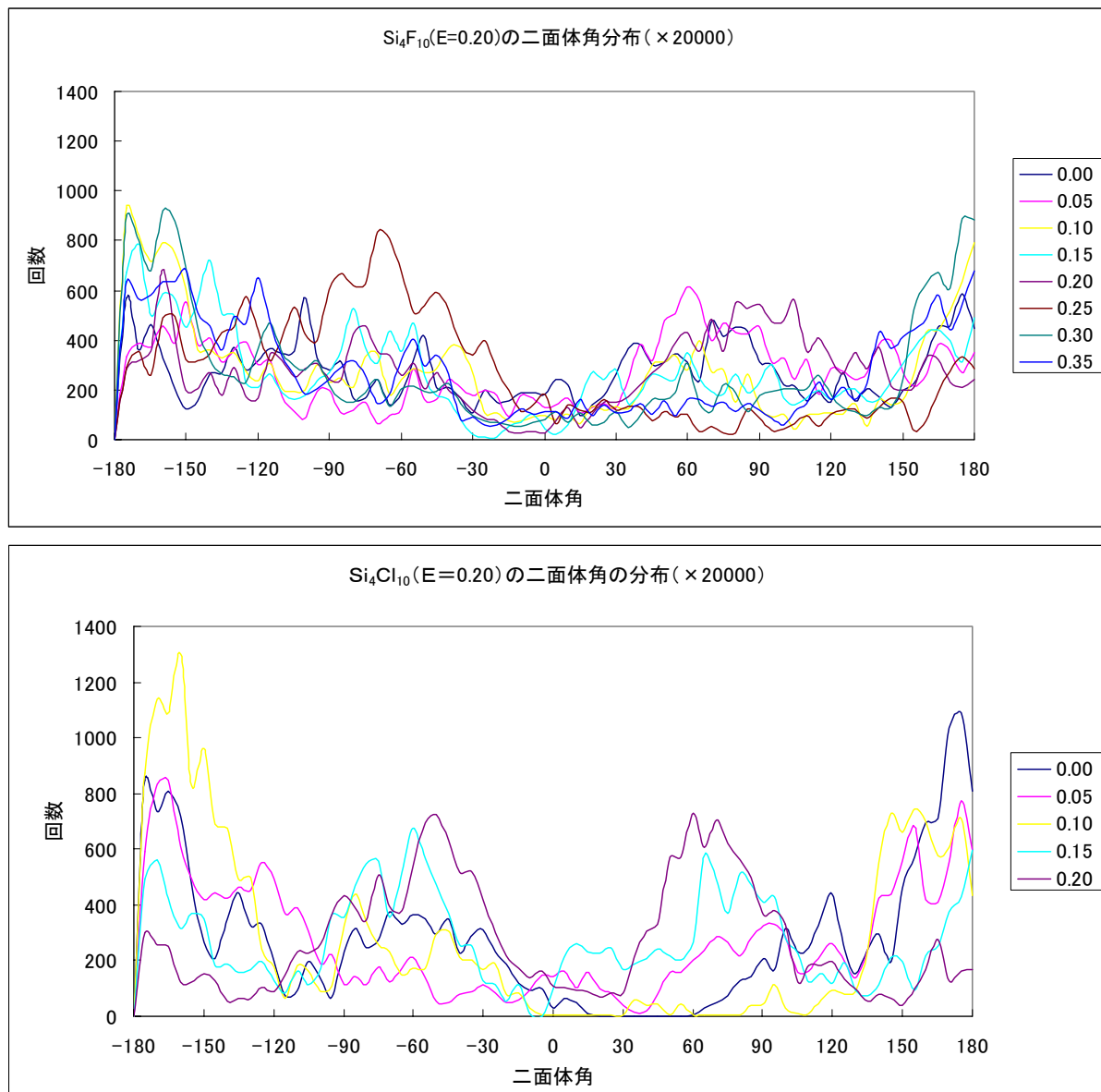


図1 Si_4F_{10} と $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ 分子についての二面体角の分布

参考文献

- 1) 新上和正, “高次元アルゴリズム –最適化問題を解く1つの方法–”, 日本ファジー学会誌, 11(3), 382(1999).
- 2) K. Ohtawara, H. Teramae, “Study on optimization of molecular structure using hamiltonian algorithm”, Chem. Phys. Lett., 390 (2004) 84-88.