

一般化超球面探索法によるクラスター構造の最適化

(東北大院・理¹, 豊田理研²) ○長田 有人¹, 大野 公一², 河野 裕彦¹

【序】分子クラスターや結晶のような分子集団の構造最適化は非常に興味深い問題である。このような系では、グローバルミニマムを効率的に探し出すことが解析の第一歩となるが、困難な場合が多い。一方、超球面探索(SHS)法[1]は、非調和下方歪み(ADD)を化学反応が進行する兆候として検出し、反応の遷移構造を初期推定なしで探索することができる。また、探索する遷移構造は Bell-Evans-Polanyi 原理[2, 3]とADDとの関係性から、エネルギーの低い安定構造につながる構造を優先することが可能であり、この特徴を利用してこれまで20 - 30原子程度の分子クラスター集団の安定構造が求められてきた(LargeADD-Following)[4]。この方法では、全自由度で探索を行うため、20 - 30原子よりも大きな分子クラスターや結晶構造を扱う場合、効率的なアルゴリズムではあっても膨大な計算負荷を要する。そこで本研究では、分子クラスターや結晶構造を構成する単位となる分子の内部座標を凍結し、その重心と配向の座標でSHS法を行うことで探索のさらなる効率化を行った。

【方法】SHS法では、任意の安定構造から反応が起こる方向を指し示す兆候であるADDを仮想的な調和ポテンシャルエネルギーと実際のエネルギーとの差として検出する。本研究では、分子集団の構造を考える際に、クラスターや結晶を構成する単位となる分子の内部座標は凍結し、その単位分子の相対位置と配向を変数とする。SHS法は、一般の数値最適化問題への応用も可能であり[5](一般化超球面探索法)、ヘシアンを対角化して得た座標によりSHS法は十分なパフォーマンスを得ることができる。そこで、本研究では単位分子の重心座標と配向角(オイラー角)の変数に対するヘシアンを対角化して定義できる分子座標でSHS法を行った。

【結果・考察】従来のSHS法では、水の8量体クラスターの安定構造が求められている[4]。この結果を得るのに要した時間は、1CPU(Itanium 2, 1.6GHz)で1カ月程度であった。参考のために、SHS法で全面探索を行ったときの計算時間と自由度の関係を表2に示した。従来法での探索の自由度は66変数、本手法は42変数であり、約2/3に減る。4原子系(6自由度)と5原子系(9自由度)の時間を比較すると、それぞれ約10時間と80時間であるため、自由度が2/3になれば計算時間は1/8になる。

つまり、非常に単純な見積もりでは、1カ月単位の計算が2~3日と、大幅に短縮することが可能であると考えられる。RHF/6-31Gで水の8量体クラスターについて本手法を適用した場合の計算負荷の評価の詳細は当日発表する。

表2 系の自由度とGRRMプログラムによる反応経路全探索の計算時間(1CPU)

原子数	自由度	構造数	計算時間
3	3	3	1 h
4	6	14	10 h
5	9	43	80 h

[1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.

[2] Bell, R. P. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1936**, *154*, 414.

[3] Evans, M. G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 1333.

[4] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4527.

[5] 大野、長田、前田 第4回分子科学討論会、1E15