

物性値に拘束条件を課した構造最適化計算手法の開発

○原田 伊織¹, 中山 哲^{1,2}, 長谷川 淳也^{1,2}¹ 北大総化院, ² 北大触媒研

haratai@eis.hokudai.ac.jp

【序論】表面や溶液内などで起こる触媒反応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。単純な分子系では安定構造の数が少ないため分子構造の決定は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るため安定構造が非常に多くなり、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で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し、効率的に分子構造を決定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 を加える。

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

ポテンシャルエネルギー関数 E にペナルティ関数 G を加えてもターゲットの構造座標以外のすべての極小値が無くなるわけではなく、与える初期構造によってはターゲットの構造座標以外の極小値に収束する可能性がある。この問題を解決するために、以下のような原子間距離 r_{ij} からなるガウス関数 W をターゲットの構造座標以外の極小値に収束する度に加える。

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

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

構造最適化計算は以下の目的関数に対して行う。

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

【結果】今回はイオン化エネルギーを物性値として、ホルムアルデヒドを計算対象とする。まず、安定構造付近で目的のイオン化エネルギーを満たす構造を決定した。次に、一酸化炭素と水素に解離した状態で目的のイオン化エネルギーを満たす構造の決定を行う。ホルムアルデヒドの安定構造から解離状態までにはエネルギー障壁が存在するために、上記の目的関数 F を用いたところ、ホルムアルデヒドの安定構造から出発しても、目的とした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。