

## 最小エネルギー経路探索手法である nudged elastic band 法 における問題点とその改善に向けた研究

<sup>1</sup> 阪府大院理, <sup>2</sup> RIMED

○ 澤田望実<sup>1</sup>, 麻田俊雄<sup>1,2</sup>, 小関史朗<sup>1,2</sup>

### Theoretical study on the instability in nudged elastic band method to improve the method

○ Nozomi Sawada<sup>1</sup>, Toshio Asada<sup>1,2</sup>, Shiro Koseki<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

<sup>2</sup> The Research Institute for Molecular Electronic Devices, Japan

**【Abstract】** The nudged elastic band (NEB) method and the string method have been widely used to obtain the minimum energy path (MEP). While these methods could find the chemical reaction paths in large molecular systems, they require a large amount of computer resources for MEP optimizations. One of the reasons is that intermediate structures (images) connecting from the reactant to the product strongly correlate to each other. These correlations are originated from constraints to keep the images at equal intervals. Therefore, in this study, we have investigated the novel efficient approach to find the MEP without these artificial constraints. Surprisingly, we could optimized reaction paths within dramatically reduced optimization cycles. Then, this approach have been applied on model systems using some important potential surfaces. As a result, it is confirmed that our approach is a powerful tool to optimize MEP to investigate reaction paths in large molecular systems.

**【序】** 近年, 最小エネルギー経路 (MEP) の探索法として, nudged elastic band (NEB) 法<sup>[1]</sup>や string 法<sup>[2]</sup>が注目されている. しかしながら, ひとつの構造の最適化と比較して, 複数の中間構造の最適化には多くの計算資源を要する. その原因の一つとして, 複数の中間構造が互いに強く相関するため, 効率良く最適化できていないことがあげられる. この強い相関の主な原因が, 構造間を一定に保つための拘束条件にあると考えた. そこで, 本研究ではこの拘束条件を取り除いた MEP の探索法について検討した. 結果として, 拘束条件を取り除くと, より高速に最適化が行えること示すことに成功した. さらに, 複数のモデルポテンシャル面に対して, 既存手法との比較検討を行い, それぞれの手法に含まれる問題点を明らかにする.

**【方法】** 新しい手法では, はじめに反応物と生成物に相当する 2 つの構造  $a$  と  $b$  を最適化し, 次にこれらの最適化された構造  $a$  と  $b$  の間に直線的に中間構造を内挿する. 続く MEP の探索の流れは次のようになる.

1. 構造  $a$  から  $b$  に向かう単位ベクトル  $\hat{d}_{ab}$  を求める.  $\hat{d}_{ab}$  に垂直な方向を最適化する方向とする.
2. ここでは隣接する中間構造をつないだ近似的な反応経路を path と呼び, path に対する tangent ベクトル  $\hat{t}_i$  を求める. tangent ベクトルの求め方は IT-NEB<sup>[3]</sup>で提案された方法を用いる.  $\hat{t}_i$  は中間構造ごとに得られ, 添字  $i$  は中間構造のラベルを表す.

3. 中間構造に加わる力  $\vec{F}_i$  の path に対する垂直成分  $\vec{F}_i^\perp$  を次式で求める.

$$\vec{F}_i^\perp = \vec{F}_i - (\vec{F}_i \cdot \hat{\tau}_i) \cdot \hat{\tau}_i \quad (1)$$

4. 垂直成分  $\vec{F}_i^\perp$  から最適化する方向の成分  $\vec{F}_i^{\text{OPT}}$  を次式で求める.

$$\vec{F}_i^{\text{OPT}} = \vec{F}_i^\perp - (\vec{F}_i^\perp \cdot \hat{d}_{ab}) \cdot \hat{d}_{ab} \quad (2)$$

5. 得られた力  $\vec{F}_i^{\text{OPT}}$  を用いて, 最適化を行う. 最適化には, 最適化の進行具合に合わせて, 刻み幅が調整されるように改良した quick-min 法<sup>[4]</sup>を用いた. 2 から 5 の手続きを  $\vec{F}_i^{\text{OPT}}$  が収束するまで繰り返す.

中間構造の間隔が不均一になる場合は,  $\vec{F}_i^{\text{OPT}}$  が一定の条件まで収束した段階で spline 補間により, 等間隔に再配置する. 検証に用いたポテンシャル面の一つとして Müller-Brown Potential<sup>[5]</sup>を使用し, 中間構造は 16 個使用した. 16 個の構造それぞれに加わる力の二乗平均平方根 ( $F_{\text{rms}}$ ) を用いて, 収束効率を比較した.

**【結果・考察】** 本研究では, 複数のモデルポテンシャル面に対して, 力の収束効率, kinks (path の歪み) の現れ方, MEP と最適化により得られた path との差に関して, 本手法と既存手法とを比較検討した. ここでは力の収束効率の検討についてのみ報告する. 3 種類の NEB 法 (Original NEB, B-NEB, IT-NEB) に対して, 最適化を行った結果を Fig. 1 に示す. いずれも,  $F_{\text{rms}}$  の収束までに 3000 cycle 程度要した. 一方, 新しい手法の結果を Fig. 2 に示す. Fig. 2(a) は spline 補間を行わなかった場合の結果を示している. わずか 250 cycle 程度で  $F_{\text{rms}}$  が収束した. この結果から, 拘束条件を取り除くことで最適化を大幅に高速化可能であることが示された. Fig. 2(b)は, spline 補間を行った場合の結果を示している. spline 補間を行うことで中間構造の間隔が均一化され, Fig. 3 で示す MEP が得られた.

### 【参考文献】

- [1] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, “Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations”, (World Scientific, Singapore, 1998), pp. 385–404.
- [2] W. E, W. Ren, & E. Vanden-Eijnden, *Phys. Rev. B* **66**, 52301 (2002).
- [3] G. Henkelman, & H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978–9985 (2000).
- [4] D. Sheppard, R. Terrell, & G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **128**, 1–10 (2008).
- [5] K. Müller, & L. D. Brown, *Theor. Chim. Acta* **53**, 75–93 (1979).

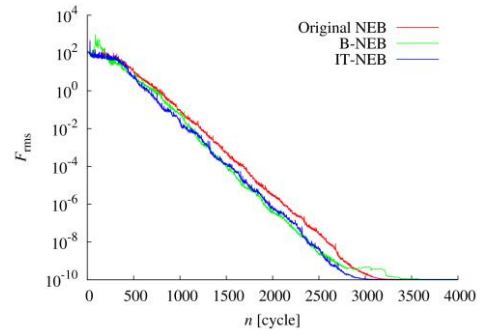


Fig. 1. Convergence of  $F_{\text{rms}}$  for 3 types of NEB methods.

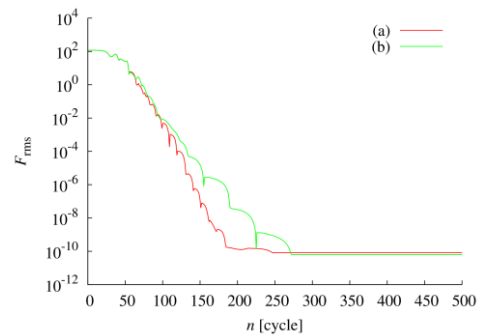


Fig. 2. Convergence of  $F_{\text{rms}}$  for our new method, (a) without spline interpolation and (b) with spline interpolation.

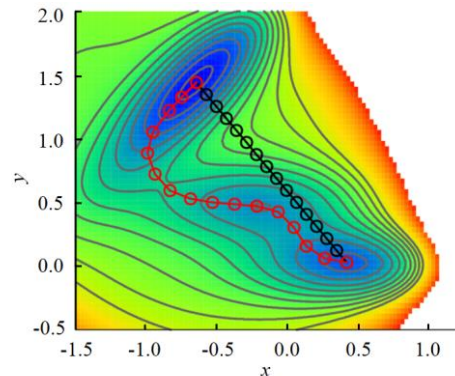


Fig. 3. MEP obtained by our new method.