

Elongation 法を用いた化学反応計算と ポテンシャル面の on the fly 構築によるその高速化

¹九大院総理, ²JST CREST
○水上 渉¹, 青木 百合子^{1,2}

Modeling chemical reactions through the elongation method and its acceleration via "on the fly" PES construction

○Wataru Mizukami¹, Yuriko Aoki^{1,2}

¹ *Department of Energy and Material Sciences, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan*

² *Japan Science and Technology Agency, CREST, Japan*

【Abstract】 We exploit two technologies to accelerate transition-state-structure finding. The first approach is an “on the fly” potential energy surface (PES) construction approach to infer a reaction path or transition state structure. In this study, the Gaussian process regression technique is used for it. The fidelity of the analytical PES is augmented by indirectly incorporating force information through a first order Taylor expansion of molecular at a given geometry. The second is the Elongation method, which can be seen as a dynamical frozen density/orbital approach. A preliminary result shows that the computational time, which is dominated by electronic structure calculations, can be reduced by 40% without losing accuracy if the inactive region of a system is rigid enough.

【序】 コンピュータ・パワーの向上と量子化学計算アルゴリズムの発展により、化学反応研究における第一原理計算の地位は揺るぎないものとなって久しい。しかしながら、複雑な系の化学反応の記述—特に遷移状態探索—に必要な演算量は往々にして膨大であり、豊富な計算リソースを持たなければ手が出せないことが多い。反応物や生成物といったミニマ探索と比して遷移状態探索では最適化アルゴリズムの収束半径が小さく、適切な初期構造と初期ベクトルを用意する段階に難しさがある。

遷移状態は最小エネルギー経路 (MEP) 上にあることから、この問題は反応経路最適化に置き換えることが可能であり、Nudged Elastic Band 法 (NEB) や String 法といった MEP を離散的に求める方法が化学反応計算に現在広く用いられている。代償として NEB に代表される反応経路最適化手法は、遷移状態を求めるために通常数百から数千回以上ものエネルギーとフォースの計算を行わなければならない。これが大きな演算量の所以であるが、その低減法としては大きく分けて二つの方向が考えられる。一つはエネルギー計算 1 点あたりの計算コストを小さくすることであり、もう一つは反応経路最適化の収束自体を加速することである。本研究では中規模系の化学反応を主なターゲットとして、前者に対しては電子状態高速化法の一つ Elongation 法^[1]を、後者に対してはガウス過程回帰を用いたポテンシャル面構築法^[2]をそれぞれ応用することで化学反応計算に必要な演算量の低減を計った。

【方法・結果】 NEB や String 法では試行反応経路上の各離散点に対するエネルギー計算と試行経路のアップデートが繰り返し行われる。毎ステップごとに生成されるエネルギーと構造の情報を何かしらの解析的関数にフィットすることで、近似的な

反応曲面を *on the fly* で構築することが可能である。得られた解析的ポテンシャル曲面上の MEP を予測値とすることで、反応経路最適化の収束性向上が期待できる。^[2,3] 本研究では NEB 計算の各ステップの構造とエネルギーを参照点とし、ガウス過程回帰により反応曲面の構築をおこなった。ガウス過程回帰ではガウス型関数をカーネル関数とした時、参照点のエネルギーから解析的ポテンシャル曲面を構築することができる。得られたポテンシャル面の質は、有効な参照点の数に依存する。そこで我々は各点から微小変化した構造を生成・追加することで参照点数を増やす方法をとった。追加参照点のエネルギーは、1 次のテイラー展開を用いて微小変化前のエネルギーとフォースから近似的に算出することで得た。この参照点追加によりポテンシャル面の精度を向上することに成功している。一方で、ガウス過程回帰は参照点の数に対して計算コストが $O(N^3)$ でスケールするため、微分情報を利用して参照点追加をおこなう方法は多自由度系への応用に難がある。そこで疎ガウス過程を用いることでスケーラビリティの向上に現在取り組んでいる。^[4]

次に電子状態計算については、多くの化学反応は局所的であることから、活性領域から離れた部分（環境領域）の波動関数を凍結する Frozen density embedding (FDE) などの手法が中-大規模系には有効である。本研究で用いる Elongation 法はそうした手法の一つであり、局在化軌道を利用して逐次的に波動関数を構築していく。FDE などの類似する手法と比較して、Elongation 法は軌道の直交性を満たしているため取り扱いの難しい non-additive な運動量演算子が現れない、凍結か非凍結かを動的に決めているため精度を担保しやすいという利点がある。化学反応を通じた構造変化が局所的な場合、活性領域を含まないステップの計算を共通化することが Elongation 法では可能である。この性質を活かした化学反応計算の高速化を本研究では試みた。

Fig.1 に Elongation 法を用いて B3LYP/6-31G* レベルで計算した Ziegler-Natta 触媒の反応プロファイルを示す。Ziegler-Natta 触媒が担持されている MgCl₂ 表面層はクラスタモデルで近似した。Elongation 法を用いて得られた反応プロファイル（図中青線）は Gaussian16 の計算結果（図中黒線）を精度よく再現していることが見て取れる。Fig.1 中に赤線で示した反応プロファイルは、軌道の凍結・非凍結の判定を緩くすることで恣意的に表面層の凍結領域を増やした場合の結果となっている。この際の誤差は反応熱で 31 kcal/mol 以上もあり、凍結軌道（密度）の適切な選択の重要性を示唆している。またこのテスト系の計算結果から、上述の計算情報の共通化によって電子状態計算部分の 40% 以上の高速化が期待できることもわかった。ガウス過程を用いた PES 構築法の詳細と、Elongation 法との組み合わせについては当日報告する。

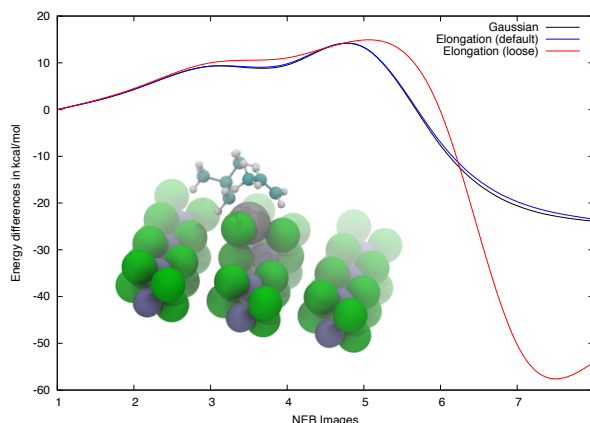


Fig.1 Reaction energy profiles of polypropylene synthesis with Ziegler-Natta catalyst at B3LYP/6-31G* level of theory

【参考文献】

- [1] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.* **95**, 5419-5431 (1991).
- [2] O.-P. Koistinen et al., *NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS.* **7**, 925 (2017).
- [3] A.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **145**, 074106 (2016).
- [4] E. Snelson and Z. Ghahramani, in *Advances in Neural Information Processing Systems 18* (MIT Press, Cambridge, MA, 2006), pp. 1257-1264.