

多成分量子力学CI-NEB法の拡張と応用計算

¹岐阜大院・工, ²北大院・理, ³横浜市大・生命ナノ
○杉浦啓太¹, 鈴木机倫², 立川仁典³, 宇田川太郎¹

Implementation of efficient algorithm to MC_QM-CI-NEB method and its application

○Keita Sugiura¹, Kimichi Suzuki², Masanori Tachikawa³, Taro Udagawa¹
¹*Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, Japan*
²*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan*
³*Quantum Chemistry Division, Graduate School of Science, Yokohama City University, Japan*

【Abstract】 Recently, we have developed the MC_QM-CI-NEB method to analyze chemical reactions including the nuclear quantum effect (NQE) of proton. However, our MC_QM-CI-NEB method requires a huge number of force calculations. Therefore, it is necessary for an improvement of the efficiency in the MC_QM-CI-NEB calculation to apply the chemical reactions in large systems, such as enzymatic reactions. In this study, we have tried to improve the efficiency of our MC_QM-CI-NEB method by applying adaptive NEB approach and free-end NEB method. Results of some application on model systems are also discussed.

【序】 水素原子は様々な分子中に存在し、水素移動反応や水素結合を介して重要な役割を担う。近年、例えば生体分子の機能発現に関わる低障壁水素結合のように、水素原子核自身の量子性が重要となる興味深い現象も注目されるようになってきた。我々は、水素原子核のような軽い原子核を電子と同様量子力学的に取り扱うことで、原子核自身の量子性を電子状態に直接反映することができる多成分量子力学 (MC_QM) 法[1]を開発してきた。さらに、MC_QM-climbing image-nudged elastic band (MC_QM-CI-NEB) 法を開発し、種々の化学反応における原子核の量子効果を解析可能とした[2,3]。しかしながら NEB 法では、反応経路上に発生させた複数のイメージ全てに対する計算が必要であり、酵素反応のような大きな系中の反応を解析するには計算の高速化が必要不可欠である。そこで本研究では、MC_QM-CI-NEB 法に、効率的に遷移状態構造 (TS) を求めることができる Zhang らの Adaptive NEB [4]法および Free-end NEB [5]法を実装し、MC_QM-CI-NEB 法の高速化を達成することで適用範囲の拡張を目的とした。

【Adaptive NEB 法のアルゴリズム】 NEB 法では始点 (反応物) \mathbf{R}_0 と終点 (生成物) \mathbf{R}_N の間に発生させた $N + 1$ 個の仮想的なバネでつないだイメージを、バネを考慮した力 (\mathbf{F}_i^{NEB}) を用いて最適化することで TS と反応経路を得る。

$$\mathbf{F}_i^{NEB} = \mathbf{F}_i \parallel - \nabla V(\mathbf{R}_i) \perp \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_i \parallel = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\hat{\mathbf{t}}_i \quad (2)$$

$$\nabla V(\mathbf{R}_i)|_{\perp} = \nabla V(\mathbf{R}_i) - \nabla V(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\mathbf{t}}_i \hat{\mathbf{t}}_i \quad (3)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{t}}_i$ には Henkelman らの improved tangent を用いた[6]。CI-NEB 法では、最も高いエネルギーを持つイメージに対してはバネを導入せず、ポテンシャル面を登る力

$$\mathbf{F}_{i_{max}} = \nabla V(\mathbf{R}_{i_{max}}) - 2\nabla V(\mathbf{R}_{i_{max}}) \cdot \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}} \hat{\mathbf{t}}_{i_{max}} \quad (4)$$

を導入することにより、二回微分の計算なしに遷移状態構造を得ることが可能である。Adaptive NEB (ANEB) 法では、各イメージにかかる力は CI-NEB 法と同様、式(1)~(4)により評価しながら、解析中の反応経路を“ズームアップ”していくことで、実際に計算する反応経路長を短縮し、必要な力の計算の回数を削減する。

ANEB 法は以下のアルゴリズムで実装した。

Step 1. \mathbf{R}_0 と \mathbf{R}_N の間に 3 つのイメージを内挿し、それぞれのイメージにかかる力を式(1)~(4)により評価し、反応経路を最適化する。

Step 2. 最も高いエネルギーを持つイメージとそれに隣接する 2 つのイメージを抜き出し、それぞれの間に 1 イメージずつ内挿する。

Step 3. それぞれのイメージにかかる力を式(1)~(4)により評価し、最適化する。

Step 4. Step 2, 3 の手続きを繰り返す。

各ステップの計算では、両末端のイメージは最適化せずに固定し、間の 3 個のイメージのみを式(1)~(4)の力を用いて最適化した。今回の計算では、Step 2~3 の手順を 4 回繰り返した。最初の 3 回の繰り返し計算では、各イメージに対する収束基準は 0.0025 hatree/bohr とした。4 回目の繰り返し計算では、最も高いエネルギーを持つイメージのみ収束基準のみを、0.001 hatree/bohr とした。

【結果・考察】 例として水素移動反応($\text{NH}_2\text{CHCHCHCH}_2 \rightarrow \text{NHCHCHCHCH}_3$)の TS を求めるまでに要した力の計算の回数を比較した。反応物と生成物をそれぞれ始点、終点とした 33 イメージの CI-NEB 法による TS と ANEB 法による TS の原子間距離を図 1 に示した。Step 2~3 の手順を 3 回繰り返した後、収束基準を 0.001 hatree/bohr とし、反応経路を最適化することで、33 イメージによる CI-NEB 法により求めた TS を精度良く再現した。表 1 には CI-NEB 法と ANEB 法による力の計算の回数を示した。CI-NEB 法では TS を求めるのに 5282 回の計算を要したのに対し、ANEB 法では、僅か 140 回の計算で TS が求まった。当日は他の系に対する結果も議論する。

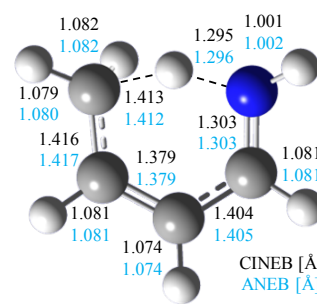


図 1. CI-NEB 法および ANEB 法による TS の原子間距離

表 1. 力の計算の回数

CINEB	ANEB
5282	140

【参考文献】 [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 437 (1998). [2] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *ChemPhysChem* **16**, 3156 (2015). [3] K. Sugiura, M. Tachikawa, T. Udagawa, *RSC Adv.* **8**, 17191 (2018). [4] P. Maragakis, S. A. Andreiev, Y. Brumer, D. R. Reichman, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **117**, 4651 (2002). [5] J. Zhang, H. Zhang, H. Ye, Y. Zheng, *J. Chem. Phys.* **145**, 094104 (2016). [6] G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).