

4E10

自由エネルギー面上の化学反応経路探索

原子力機構

○志賀基之

Chemical Reaction Path Search on Free Energy Surfaces

Motoyuki Shiga

Japan Atomic Energy Agency

【Abstract】 Predicting reaction pathways is one of the most important goals in theoretical and computational chemistry. In this presentation I propose a new computational approach to identify chemical reaction pathways on the free energy surface, in an automated way, based on a combination of steepest descent and gentlest ascent methods. A novelty is in the numerical approach that improves the sampling efficiency on the second derivatives of the free energy surface, which is required in the gentlest ascent method. This technique opens a way to identify free energy landmarks of bond breaking/creating processes in which the underlying potential energy surface is described properly using on-the-fly electronic structure calculations.

【序】 反応経路の予測は、理論化学および計算化学の最重要課題の一つである。小分子系では、反応経路はポテンシャル面で特徴づけられる。しかし、溶液反応のような複雑分子系ではこれができないため、通常、自由エネルギー面で特徴づけられる。

自由エネルギー面は、反応物と生成物を区別でき、それらを隔てるエネルギー障壁を正確に記述できる「集団変数」の張る部分空間として定義される。一般に、分子シミュレーション法による自由エネルギー計算法は数多く存在する。自由エネルギー地形を大雑把に探索するのが目的であれば、メタダイナミクスや平均力ダイナミクスなどがある。

しかし、化学反応系においては、結合・解離に関わるチャンネル数が限られるので、自由エネルギー地形全体を探索する必要はない。多くの場合、反応経路を特徴づける自由エネルギーの停留点（最小点および鞍点）を求めるだけで済む。その一方、停留点の位置や自由エネルギー値については、正確に求まらなくてはならない。競争反応の場合では、二つ以上の自由エネルギー障壁の相対値が問題になり、kcal/mol 程度の誤差も許されないこともある。一方で、結合交替を適切に扱うために“on-the-fly”電子状態計算を伴うと、極めて高効率なサンプリングが可能でなければ役に立たない。しかしながら、現状ではこうした望みにならぬ計算手法はない。本研究はその先駆けとなるべく進めている。

【理論】 本研究では、START 法 [1] のアイデアを取り入れ、自由エネルギー面における最急降下法と最緩上昇法の組み合わせを採用する。

原子間ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ で表される分子系において、 $\mathbf{S} = \{S_1, \dots, S_D\}$ を集団変

数とする自由エネルギーは

$$A(\mathbf{S}) = -\beta^{-1} \log \int d\mathbf{r} \exp(-\beta V(\mathbf{r})) \delta(\mathbf{S} - \mathbf{s}(\mathbf{r}))$$

で与えられる。ここに、 $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ は集団変数を原子座標 \mathbf{r} で表した関数である。最急降下法では、微分方程式

$$\frac{dS_d}{d\tau} = \frac{\partial_d A}{|\nabla A|}$$

を解いて最小点を求める。一方、最緩上昇法[1,2]では

$$\frac{dS_d}{d\tau} = \frac{F_d}{|F|} \quad \text{ここに} \quad F_d = -\partial_d A + \left(2 \sum_{d'=1}^D \partial_{d'} A \cdot n_{d'} \right) n_d$$

を解いて鞍点を求めるが、このとき単位ベクトル \mathbf{n} を同時に解く。

$$\frac{dn_d}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \left[-\sum_{d'=1}^D \partial_{dd'} A \cdot n_{d'} + \left(\sum_{d'=1}^D \sum_{d''=1}^D n_{d'} \partial_{d'd''} A \cdot n_{d''} \right) n_d \right]$$

γ は調整可能なパラメータで、 \mathbf{F} の射影方向 \mathbf{n} の動きやすさを制御する。

上式では、自由エネルギー微分量 $\partial_d A = \frac{\partial A}{\partial S_d}$ および $\partial_{dd'} A = \frac{\partial^2 A}{\partial S_d \partial S_{d'}}$ の求め方が鍵

となる。 $\omega \rightarrow \infty$ で厳密となる近似式

$$A(\mathbf{S}) \approx -\beta^{-1} \log \int d\mathbf{r} \exp(-\beta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{S})) \quad \text{ここに} \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{S}) = V(\mathbf{r}) + \sum_{d=1}^D \frac{\omega_d^2}{2} (S_d - s_d(\mathbf{r}))^2$$

を使えば、有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{S})$ のもとでの統計平均として、評価式

$$\partial_d A \approx \langle G_d \rangle_{\text{eff}} \quad \text{および} \quad \partial_{dd'} A \approx \delta_{dd'} \omega_d^2 - \left[\beta \langle G_d G_{d'} \rangle_{\text{eff}} - \langle G_d \rangle_{\text{eff}} \langle G_{d'} \rangle_{\text{eff}} \right]$$

を得る。ここに $G_d = \omega_d^2 (S_d - s_d(\mathbf{r}))$ とした。

しかし、実際には $\partial_d A$ の評価式に比べ、 $\partial_{dd'} A$ の評価式のサンプリングが難しいので、本研究では $\sum_{d'=1}^D \partial_{dd'} A \cdot n_{d'}$ を数値微分で直接求める評価式に変えた。その結果、サンプリングが有効になり、やっと化学反応系への適用が可能になった[3]。

【参考文献】

- [1] M. Chen, T.-Q. Yu, and M. E. Tuckerman, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112**, 3235 (2015).
- [2] W. E and X. Zhou, *Nonlinearity* **24**, 1831 (2011).
- [3] M Shiga and M. E. Tuckerman, *submitted*.