

# 第一原理計算による化学反応の解析

甲賀 淳一郎\*

## Analysis of chemical reaction by first-principles calculation

Junichiro Koga\*

### Abstract

本稿では、私たちが検討している第一原理計算に基づく化学反応解析のシミュレーション手法を紹介する。紹介する手法は、(1) 反応座標を拘束した構造最適化、(2) Nudged Elastic Band 法、(3) Blue moon 法、(4) Meta dynamics 法の 4 つである。それぞれの手法について、理論的な概要およびその特徴を説明する。さらに、それぞれの手法を利用して分子の反応、表面の反応、溶液中の反応などの適用例を紹介する。適用例の紹介にあたっては、可能なかぎり他の計算や実測データ、異なる手法によって得られる結果の比較を行い、各々の手法の妥当性を評価する。

Keywords:First-Principles calculation, chemical reaction, constrained optimization, nudged elastic band method, Blue moon method, Meta dynamics method

### 1. はじめに

化学反応（あるいは何らかの障壁エネルギーが存在する過程全般）を、第一原理計算に基づいて解析するのは通常困難である。これは、化学反応の活性化エネルギーは系の温度よりもはるかに大きい場合が多く、第一原理分子動力学シミュレーションで追跡できる範囲の時間内では自発的に発生することが期待できないからである。そこで、何らかの特殊な手法を採用する必要がある。本稿では、私たちが検討している化学反応解析の手法の概要と、それらの手法による計算例を紹介する。

### 2. 化学反応を解析するための手法

化学反応を第一原理に基づいて扱うための手法は多く知られている。私たちがこれまで検討してきた手法は、以下の 4 つである。

- 反応座標を拘束した構造最適化
- Nudged Elastic Band (NEB) 法

- Blue moon 法

- Meta dynamics 法

各手法の概要を本章で説明する。

#### 2.1. 反応座標を拘束した構造最適化

化学反応を追跡するための最も単純な手法の一つとして、反応を特徴づける「反応座標」（たとえば、2 原子間の距離や 3 原子の成すボンド角、4 原子が成す 2 面角など）を導入し、想定した反応経路上でその値を逐次変化させながらその反応座標を拘束した構造最適化を実施する、という手法がある。単純な手法ではあるが、想定した反応経路が“真の”反応経路に近く、温度の効果が重要でないのであれば、信頼できる結果の得られる手法である。ここでは、拘束条件付きの動力学を追跡する手法を簡単に説明する。

##### 2.1.1. 拘束条件の定義

検討する拘束条件は、ホロノーミックな拘束[1]である。ホロノーミックな拘束条件とは原子の座標値のみに依存する拘束条件であり、以下のよう

\*アドバンスソフト株式会社 技術第 2 部  
2<sup>nd</sup> Technical Division in AdvanceSoft Corporation

に表すことが可能である。

$$\sigma_\alpha(\{r\}) = 0, \quad \alpha = 1, \dots, n, n < 3N \quad (1)$$

ここで、拘束条件のインデックスを  $\alpha$ 、その数を  $n$ 、原子の数を  $N$  とした。たとえば、原子  $i, j$  の距離を  $d$  という値に拘束する場合、 $\sigma$  は  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| - d$  と表わすことができる。また、ホロノーミックな拘束条件は明らかに(2)式で表す関係を満たす。ここで、 $n_\alpha$  は拘束条件  $\alpha$  に関わる原子の個数である。

$$\frac{d\sigma_\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{d\vec{r}_i}{dt} = 0. \quad (2)$$

### 2.1.2. 運動方程式

拘束条件付きのダイナミクスは、ラグランジュの未定乗数を導入することによって次のような運動方程式で追跡することができる。

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i - \sum_{\alpha=1}^n \lambda_\alpha \frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \vec{r}_i}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (3)$$

ここで  $\sigma_\alpha$  は拘束条件の「定義」、 $\lambda_\alpha$  はラグランジュの未定乗数である。(3)式のような運動方程式を追跡し、Quenched MD 法や Damped MD 法[2]のような、分子動力学ベースの手法によって構造最適化を実行する。

(3)式を時間発展させる場合によく利用されるのが RATTLE 法[3]と呼ばれる手法である。

RATTLE 法は、座標に関する拘束条件、(1)式だけでなく、速度に関する拘束条件、(2)式も利用するところに特徴がある。速度に関する拘束条件も満たすため、対応するラグランジュの未定乗数を導入する。座標値や速度を一つずつ拘束条件を満たすよう補正し、つじつまの合わない座標値や速度が得られたら、これらがある一定の閾値内につじつまが合うようになるまで繰り返し計算を行う。拘束条件が 1 種類のみの場合、速度に関する拘束条件は線形の方程式が得られるので繰り返し計算をせずとも満たすことができるが、ある原子が複数の拘束条件に跨る場合や、Nosé の熱浴[4]

などによって原子の速度を補正する場合においてはやはり何らかの収束計算が必要となる。

### 2.1.3. 反応座標を拘束した構造最適化の特徴

反応座標を拘束した構造最適化による化学反応解析は、その単純さが最も大きなメリットである。多くの場合安定に最適化を実施することが可能であり、計算量も（本稿で検討するほかの手法と比較すると）少なくて済む。他方、何らかの反応座標と反応経路を想定する必要がある手法であるので、後述の Blue Moon 法にも同様のことが言えるが、選択した反応座標および反応経路が対象したい化学反応の本質をよく反映していない限り解析はうまくいかない。たとえば、大きく変化する反応座標が複数存在し、その内の 1 つのみを拘束して構造最適化を実施した場合、遷移状態近辺において拘束していない反応座標が不連続な変化を示し、正しい反応経路が得られない（このような場合でも、複数の反応座標を導入することによって正しい結果を得ることができる場合もある）。また、得られる結果は絶対零度における反応に対応するので、温度の効果が重要な問題において適用することはできない。たとえば、溶液中における反応などは、このような手法で取り扱うには相応しくなく、後述の Blue Moon 法や Meta dynamics 法に頼る必要がある。

反応座標を拘束した構造最適化は、反応座標に対して並列処理を行うことが可能である。ただし、当然のことながら構造最適化は初期の原子配置が最適解に近い方が速く収束する。並列化しない場合は 1 つ前の最適化された原子配置を少しずらした原子配置を初期配置として採用することが可能であるのに対し、並列化すると、並列数に応じてより大きく最適な原子配置から離れた初期原子配置を採用することとなり、収束に要する回数が増える場合が多い。従って、並列しても総計算時間が期待するほど短くなるとは必ずしも限らない。

## 2.2. NEB 法

NEB 法[5]は、(準)安定状態から別の(準)安定状態へ遷移する際の、最少エネルギーの経路(minimum energy path、以降 MEP)を求めることができる方法である。MEP を求めることによって、化学反応の、絶対零度における反応経路や障壁エネルギー、遷移状態の構造などを知ることができる。

### 2.2.1. NEB 法概要

NEB 法は、その名称から類推されるように、elastic band (EB)法の一種である。そこで、まず EB 法について説明する。

EB法は、始状態と終状態の間に任意の数の「レプリカ」を配置し、MEP上に並ぶように計算をする。ただし、これらのレプリカに対して単なる緩和計算を行った場合、当然(準)安定状態である始状態もしくは終状態へ落ち着いてしまい、MEPを求めることができない。そこで、EB法ではレプリカ間を有限の強さを持つ仮想的な「ばね」でつないだ状態で緩和計算を行う。エネルギーの表式としては、ばね定数を  $k$ 、 $i$  番目のレプリカのポテンシャルエネルギーを  $V(R_i)$ 、レプリカの数を  $N$  と表記すると次のようになる。

$$E(R_1, \dots, R_N) = \sum_{i=1}^N V(R_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{k}{2} (R_i - R_{i-1})^2. \quad (4)$$

このばねの作用によってレプリカ間がある程度離れることが約束されているので、この式を目的関数として緩和計算を行うことによって、始状態と終状態の間のレプリカが近づきすぎることなく MEP を探索することができる。ただし、このような計算を行うと、ばねの運動がレプリカの運動に、あるいはレプリカの運動がばねの運動に干渉してしまい、多くの場合正しい MEP が得られない。そこで、NEB 法においては「ばねに働く力の、経路に垂直な成分」と、「レプリカに働く力の、経路に水平な部分」を取り除いた力(この操作を

“nudging”と称している)を利用して緩和計算を行う[5]。具体的には、以下で表す力を採用する。

$$F_{\text{NEB}} = F_{\text{replica}} - (F_{\text{replica}} \cdot \tau_{\parallel}) \tau_{\parallel} + (F_{\text{spring}} \cdot \tau_{\parallel}) \tau_{\parallel}. \quad (5)$$

ここで NEB 法で利用する力を  $F_{\text{NEB}}$ 、レプリカに働く力を  $F_{\text{replica}}$ 、ばねによる力を  $F_{\text{spring}}$ 、経路に水平な単位ベクトルを  $\tau_{\parallel}$  と表記した。以後、 $\tau_{\parallel}$  を “local tangent” と呼ぶ。この力を利用することによって、ばねに働く力は MEP と水平な、レプリカに働く力は MEP と垂直な成分のみを残し緩和計算を行うことが可能である。このような力を利用した緩和計算は、収束した場合、各レプリカに働く力の垂直成分は(収束判定の範囲内で)0、すなわち MEP の必要条件を満たした経路が得られることになる。

NEB 法は、nudging を行うため目的関数が不明瞭である。したがって、採用できる最適化手法は最急降下法や Quenched MD 法などの単純な手法に限られる。

### 2.2.2. local tangent の計算方法

ここで、local tangent の計算方法を説明する。

Local tangent の最も簡単で直感的な計算方法は、隣り合うレプリカの座標を利用して以下のように計算する方法である。

$$\tau_i = \frac{R_{i+1} - R_{i-1}}{|R_{i+1} - R_{i-1}|}. \quad (6)$$

もう少しよい方法としては、

$$\tau_i = \frac{R_i - R_{i-1}}{|R_i - R_{i-1}|} + \frac{R_{i+1} - R_i}{|R_{i+1} - R_i|} \quad (7)$$

を計算し、規格化する、という方法がある。この方法の場合、経路の曲率が大きくてもレプリカ間の距離が等間隔になる、という利点がある。

ただし、(6)式あるいは(7)式によって local tangent を見積もると、レプリカの数が多く、かつ経路の曲率が大きい場合に緩和計算が不安定になる場合があることが知られている。この問題は、local tangent をつぎのように見積もることによ

って解決できる場合がある[6]。

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ & \text{if } V_{i+1} > V_i > V_{i-1} \\ \tau_i^- & \text{if } V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{cases} \quad (8)$$

ここで  $\tau_i^+ = R_{i+1} - R_i$ ,  $\tau_i^- = R_i - R_{i-1}$  とした。 $i$  番目のレプリカのエネルギーが両隣の双方のレプリカのエネルギーよりも高い、あるいは低い場合は次のような方法によって見積もる。

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta V_i^{\max} + \tau_i^- \Delta V_i^{\min} & \text{if } V_{i+1} > V_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta V_i^{\min} + \tau_i^- \Delta V_i^{\max} & \text{if } V_{i+1} < V_{i-1} \end{cases} \quad (9)$$

ここで  $\Delta V_i^{\max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|)$ ,  $\Delta V_i^{\min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|)$  である。最後に  $\tau_i$  を規格化し local tangent とする。

### 2.2.3. climbing-image NEB

通常の NEB 法を実行すると、レプリカは求まつた経路上におおよそ等間隔に分布する。従って、通常もっとも重要である遷移状態を精度よく決められない場合がある。そこで、あるレプリカを遷移状態に持っていくための方法が climbing – image NEB 法である[7]。この方法では、「現在最も高いエネルギーを持つレプリカ」(すなわち、検討しているレプリカの中では最も遷移状態に近いと考えられるレプリカ) にはあえてばねの力は効かせず、経路に沿って、かつレプリカに働く力と逆の方向へ緩和させる(このレプリカのことを “climbing image” と称する)。Climbing image に働く力は、式で表すと以下のようになる。

$$F_{\text{CI}} = F_{\text{replica}} - 2 \times (F_{\text{replica}} \cdot \tau_{\parallel}) \tau_{\parallel}. \quad (10)$$

この力を使って緩和計算を行うことにより、収束した場合、そのレプリカは求まつた経路で最高のエネルギーを持つ状態に、すなわち遷移状態にあることが保障される。

### 2.2.4. 可変ばね定数

通常遷移状態近辺のレプリカの方が、始状態あ

るいは終状態近辺のレプリカよりも重要であると考えられる。従って、遷移状態付近に多くのレプリカを集める方が望ましいと考えられる。このような状況は、遷移状態近辺のばね定数を相対的に大きくすることによって実現可能である。次のようにばね定数を変化させながら計算を行うことが提案されている[7]。

$$k_i = \begin{cases} k_{\max} - (k_{\max} - k_{\min}) \left( \frac{E_{\max} - E_i}{E_{\max} - E_{\text{ref}}} \right) & \text{if } E_i > E_{\text{ref}} \\ k_{\min} & \text{if } E_i < E_{\text{ref}} \end{cases} \quad (11)$$

このようにばね定数を変化させることにより、エネルギーの高い(遷移状態に近く、重要であると思われる) レプリカには大きなばね定数が採用されることになる。

### 2.2.5. NEB 法の特徴

NEB 法は、明示的な反応座標が分かっていないとも適用可能である点、また収束解が得られた場合は(想定した収束判定の範囲内で) 厳密な MEP が得られる点などがメリットとして挙げられる。他方、やはり絶対零度に対応する手法であるため、有限温度の効果が重要な問題に適用することはできない。また、始状態および終状態はあらかじめ分かっている必要のある手法である。さらに、経験的に、NEB 法の収束性はよくなく、初期のレプリカ列がある程度正しい反応経路を反映したものでない限り収束解が得られないことが多い。もう一つの難点としては、NEB 法においては「反応経路」とは隣り合うレプリカの座標データから差分によって決められる点が挙げられる。この近似は、経路において曲率の大きな部分などを扱う場合に問題となることがある。

NEB 法は、並列化自体は容易に行うことが可能である。MPI によって並列化するのであれば、指定の数のレプリカを適宜 MPI プロセスに割り

振ればよい。通信は全レプリカを計算したあとの(5)式の計算時に実行するのみであるので、その並列化効率も非常によいと期待される。ただし、第一原理計算において適用する場合実効的に高い効率が得られるとは限らない。なぜなら、第一原理計算を実行する場合収束計算を行うが、その収束回数がレプリカごとに異なるからである。並列計算時は、収束回数の最も多いレプリカの計算速度が律速となる。どのレプリカに最も多くの収束回数が必要となるかは問題と計算の進行状況によって異なるが、エネルギーの最も高い、遷移状態に対応するレプリカである場合が多い。

### 2.3. Blue moon 法

拘束条件付き構造緩和をさらに推し進め、有限温度の分子動力学シミュレーションを行う手法がBlue Moon 法[8]である。有限温度の拘束条件付き分子動力学シミュレーションの実行結果より、ある状態から別の状態へ遷移する際の自由エネルギー差を求めることができる。

#### 2.3.1. 自由エネルギー差の表式

反応座標が $\{\xi_a\}$ から $\{\xi_b\}$ へ変化する際の自由エネルギー差は、一般に次のような線積分によって計算することが可能である。

$$W(\{\xi_a\}) - W(\{\xi_b\}) = \int_{C(\xi_a, \xi_b)} \sum_{\alpha} d\xi'_{\alpha} \frac{\partial W}{\partial \xi'_{\alpha}}. \quad (12)$$

(12)式の被積分関数は自由エネルギーの反応座標微分であり、mean force と呼ばれることがある量である。Mean force とハミルトニアンの反応座標微分との間には、次のような関係がある。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi'_{\alpha}} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi_{\alpha}} \right\rangle_{\xi'}^{\text{cond}}. \quad (13)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_{\xi'}^{\text{cond}}$  とは「条件付き統計平均」を表し、次のような操作に対応する。

$$\langle \dots \rangle_{\xi'}^{\text{cond}} = \frac{\left\langle \dots \prod_{\alpha=1}^n \delta(\xi_{\alpha} - \xi'_{\alpha}) \right\rangle}{\left\langle \prod_{\alpha=1}^n \delta(\xi_{\alpha} - \xi'_{\alpha}) \right\rangle} \quad (14)$$

$$= \frac{1}{Q} \int d\Gamma \dots \exp \left[ -\frac{H}{k_B T} \right] \prod_{\alpha=1}^n \delta(\xi_{\alpha} - \xi'_{\alpha}).$$

ここで $Q$ は分配関数、 $\Gamma$ は位相空間の体積を表す。ただし、最後の等式は正準集合を仮定した。ここで注意が必要なのは、「条件付き統計平均」は「拘束条件つき分子動力学シミュレーションの統計平均」とは異なる、という点である。拘束条件付き分子動力学シミュレーションを行うと、単に反応座標をある条件に拘束するだけでなく、反応座標の速度も0となってしまうので、その分を補正する必要があるためである。詳細については、文献[8]、[9]などを参照するとよい。従って、拘束条件付き分子動力学シミュレーションの統計平均と条件付き統計平均は単純には結びつかない。つまり、拘束条件付き分子動力学シミュレーションの統計平均から直接(13)式の計算を実行することはできない。

#### 2.3.2. ラグランジュの未定乗数を利用した自由エネルギー差の計算方法

(12)式の自由エネルギー差を求めるには、mean forceが計算できればよい。しかし、(13)式で定義されるmean forceは拘束条件付き分子動力学シミュレーションの統計平均から直接計算できるものではない。Blue moon法のオリジナルの論文[8]においては、(13)式を計算するためにはカルテシアン座標から興味ある反応座標を含む一般化座標への変換のヤコビアンが解析的に分かっている必要があるとされた。この制約のため、ボンド長などの単純な反応座標を扱う場合を除くと、Blue moon法の実際の適用は難しいとされてきた。

この問題は、文献[10]、[11]などにおいて、拘束条件付き分子動力学シミュレーションを遂行する際に計算するラグランジュの未定乗数を利用すれば解決できることが示された。詳細は省略するが、

ラグランジュの未定乗数を利用すると、(13)式は次で示す簡単な表式で計算することができる。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi_\alpha} = \frac{\left\langle |\Xi|^{-1/2} \left[ \frac{k_B T}{2} G_\alpha - \lambda_\alpha \right] \right\rangle}{\left\langle |\Xi|^{-1/2} \right\rangle}, \quad (15)$$

$$G_\alpha = \sum_{i,n} \frac{2}{m_i m_n} \sum_{\mu\sigma\nu} \Xi^{-1}{}_{\mu\alpha} \frac{\partial \xi_\mu}{\partial r_i} \frac{\partial^2 \xi_\sigma}{\partial r_i \partial r_n} \frac{\partial \xi_\nu}{\partial r_n} \Xi^{-1}{}_{\sigma\nu},$$

$$\Xi_{\alpha\beta} = \sum_k \frac{1}{m_k} \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial r_k} \frac{\partial \xi_\beta}{\partial r_k}.$$

(15) 式は、反応座標のカルテシアン座標に関する微分のみが存在するので、あらゆるホロノーミックな拘束条件に対して適用可能である。なお、(15)式は厳密な関係であるが、多くの応用例[12], [13], [14], [15], [16]において次のような簡略化された形式が利用されている。

$$\frac{\partial W}{\partial \xi_\alpha} = \left\langle -\lambda_\alpha \right\rangle_\xi \quad \text{or}$$

$$\frac{\partial W}{\partial \xi_\alpha} = \frac{\left\langle |\Xi|^{-1/2} - \lambda_\alpha \right\rangle_\xi}{\left\langle |\Xi|^{-1/2} \right\rangle}. \quad (16)$$

特に、ボンド長が反応座標の場合は(16)式は厳密な関係である。

### 2.3.3. Blue moon 法の特徴

Blue moon 法を採用する大きな利点として、有限温度の自由エネルギー差が、理論的に厳密な形で得られる、という点が挙げられる。また、単なる構造最適化や NEB 法と違い実際の有限温度のダイナミクスを追跡するので、たとえば溶液中の反応なども扱える点も利点であると言える。また、並列化は容易であり、その並列化効率も良好である。拘束条件付き構造最適化の場合と同様並列時はより質の悪い初期原子配置を利用しなければならない問題点はあるが、Blue moon 法の場合は並列/非並列に関わらず平衡にいたるまで  $10^3$  のオーダーの MD ステップが必要であるので、初期原子配置の違いがもたらす影響( $10^1$  のオーダーの MD

ステップ) は拘束条件付き構造最適化の場合と比較すると限定的であると言える。他方、「検討したい各反応座標」において、「十分な統計精度の得られる回数」の分子動力学シミュレーションを実行する必要があるので、その計算量は膨大であると言える。また、「反応座標を拘束した構造最適化」と同様に、事前に想定した反応座標および反応経路が、対象とした現象の本質を十分に反映していない限り意味のある解を得ることはできない。

## 2.4. Meta dynamics 法

Meta dynamics 法[17], [18]は、反応座標をある種の動力学変数と考えてシミュレーションを実行する方法である。反応座標が、位相空間において一度訪れた点には再訪しづらくなる効果を持つバイアスプロンシャルを一定の間隔で足すことによって、自由エネルギー表面を探索する。

### 2.4.1. Meta dynamics 法概要

Meta dynamics 法においては、 $S_\alpha(r)$  という“集団変数”を導入する。ここでいう集団変数とは、具体的には対象とする系の原子座標から定義可能な反応座標（ボンド長やボンド角などの内部座標、あるいは配位数など）を複数集めたものである。各集団変数には、仮想的な“粒子”が割り当てられる。この、仮想的な粒子の動力学のことを Meta dynamics と呼ぶ。Meta dynamics のアルゴリズムをうまく設計することによって、効率よく（検討している集団変数が作る）自由エネルギー表面を探索することができる。

Meta dynamics 法では、計算の履歴に依存するバイアスプロンシャル  $V(t,s)$  をある間隔（通常数十から数百 MD ステップ）で足しこんでいく。このような方針を採用することによって、自由エネルギー空間において一度訪れた点に訪れづらくする効果が発揮される。十分長い時間シミュレーシ

ヨンを行うと  $V(t, s)$  が自由エネルギー空間を埋め尽くしてしまい、反応は自由に起こることができるようになる。この状態に至る  $V(t, s)$  (に-1を掛けた量) がすなわち自由エネルギーであるとみなすことができるのである。

Meta dynamics 法によるシミュレーションの模式的な様子を図 1 に示す。この図では、まずシミュレーションは 1 の数字が割り当てられた谷から始まる。2 のバイアスを足し、さらに 3 のバイアスを足すと新しい局所極小 (図中で最も左側の谷) に至る。さらに 4, 5, 6 とバイアスボテンシャルを足すとともにエネルギーの低い谷 (図中で最も右側の谷) へ至ることができる。最後に 7 のバイアスを足し、さらに 8 のバイアスボテンシャルまで足すと、系は集団変数の空間を自由に行き来できるようになる。この時点でのバイアスボテンシャルに -1 を掛けると、それは自由エネルギーと見做すことができる。

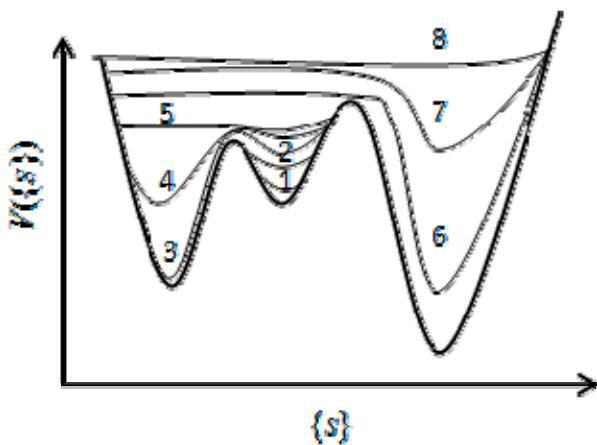


図 1 Meta dynamics 法によるシミュレーションの進展の模式図。

Meta dynamics 法によるシミュレーションは、あらかじめ決められた間隔でバイアスボテンシャルを足しながら進行していく。この際にバイアスボテンシャルを構築するには、時刻 0 から現在までのデータをすべて利用して和を取る必要がある。したがって、Meta dynamics 法は  $O(t^2)$  の計算手

法である。

#### 2.4.2. ハミルトニアン

Meta dynamics 法のハミルトニアンは、具体的には、(17)式のように記述される。

$$H_{\text{meta}} = H_{\text{MD}} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \mu_{\alpha} \dot{s}_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} k_{\alpha} (S_{\alpha}(\mathbf{r}) - s_{\alpha})^2 + V(t, s),$$

$$V(t, s) = \sum_{i_1 < t} w \exp \left[ -\frac{(s - s^{i_1})^2}{2(\Delta W^{\perp})^2} \right] \exp \left[ -\frac{[(s^{i+1} - s^i)(s - s^i)]^2}{2(\Delta W^{\parallel})^4} \right], \quad (17)$$

$$\Delta W^{\parallel} = |s^{i+1} - s^i|.$$

ここで、 $\mu_{\alpha}$  と  $s_{\alpha}$  はそれぞれ仮想的な粒子の質量と座標、 $S_{\alpha}(\mathbf{r})$  は対象としている系から定義される集団変数、 $k_{\alpha}$  は仮想的な粒子の座標と集団変数を結びつける「ばね定数」、 $V(t, s)$  がバイアスボテンシャルである。足しこんでいったバイアスボテンシャルを記録しておくと、そこから自由エネルギーを見積もることも可能である。このようなハミルトニアンから得られる動力学は、次のようにまとめられる。

- 系は、集団変数を通して仮想的な粒子の座標値に緩く拘束される。
- 仮想的な粒子の座標は、バイアスボテンシャルの効果によって、すでに訪れた点には行きづらい。

仮想的な粒子の座標の運動と系の運動の特徴的なタイムスケールが異なれば (仮想的な粒子の方が長いタイムスケールであれば)、系の運動は仮想的な粒子の運動の影響をそれほど受けないので局所的には正しく系の運動を追跡し、かつてゆるやかに集団変数の張る空間を探索することが可能となる。仮想的な粒子の質量は、上記の原理より集団変数の固有振動モードが系よりも遅くなるように設定する。

Meta dynamics 法には、仮想粒子の動力学を追跡するのではなく、系に直接バイアスボテンシャルを足しこんでいくことによって実現する流儀もある [19]。このような方針を採用すると、仮想的な粒子の質量やそれと集団変数を結びつけるばね

定数の定義が不要となり、よりシンプルに実行することが可能となる。この場合、Meta dynamics とは反応座標そのもののダイナミクスを指す。多くの場合、このより単純な Meta-dynamics シミュレーションによっても目的の結果を得ることができるようにある。

#### 2.4.3. 仮想的な粒子の速度の制御

仮想的な粒子のダイナミクスも追跡する場合、その速度が急激に変化し、計算が不安定になる場合がある。このようなケースを回避するには、仮想的な粒子に独自の熱浴を設け、「温度制御」を行えばよい。これは、通常の粒子の温度制御と同様の方法で実現することが可能である。

#### 2.4.4. Multiple walker 法による並列化

Meta dynamics は、通常の分子動力学シミュレーションと同様時間に対する並列化は不可能である。しかし、いくつかの“walker”を導入し、各々の walker にダイナミクスを追跡させ、バイアスボテンシャルの構築はすべての walker に参加させる、という方針を採用することによって並列化することができる[20]。並列化の際、通信はバイアスボテンシャル構築時のみ必要となるので、高い並列化効率が期待できる。

#### 2.4.5. Meta dynamics 法の特徴

本稿で説明してきた Meta dynamics 法以外の手法は、何かしらの「反応経路」を事前に想定する必要がある。Meta dynamics 法にはこのような制約はなく、反応座標そのものを動力学変数とするので、反応座標自身が“自動的に”尤もらしい反応経路を見つけ出してくれる効果が期待できる。また、複数の反応座標を考慮することも、たとえば Blue moon 法などと比較すると容易であると言える。したがって、反応経路が自明でない問題や、大きく変化する反応座標が複数ある問題において力を発揮する手法であると考えられる。また、

Blue moon 法と同様有限温度におけるダイナミクスを追跡するので、温度の効果が重要な問題、溶液中の反応などの取り扱いも可能である。

他方、Blue moon 法などでも同様であるが、導入する集団変数が調べたい現象の本質を十分に反映しない限り正しい結果を得ることはできない。また、Blue moon 法と比較しても計算時間は膨大であると言える。さらに、数多くのパラメーターを含む手法でもあり、特に自由エネルギー表面を精度よく計算するには細心の注意が求められる。Meta dynamics シミュレーションによって得られる自由エネルギー表面は、バイアスボテンシャルを足しこむ回数と、足しこむ際の高さや幅に大きく依存するからである。バイアスボテンシャルの高さを低く、幅を狭く設定し、数多く足しこめば正確な自由エネルギー表面を得ることが可能であるが、このような計算に必要なリソースは膨大であるといえる。このような事情もあり、Meta dynamics 法は、自由エネルギー表面を求めるのではなく、それを粗く探索する、という目的でも多々利用される。粗い探索によって得られた局所安定構造の候補を初期条件とし、さらに拘束条件付き構造最適化や NEB 法を利用した詳細な解析を行うことも可能である。

### 3. 適用例

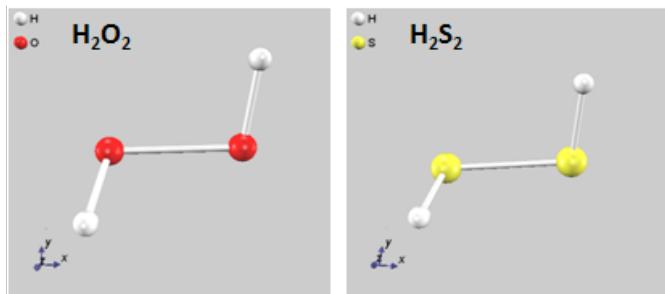
本章において、ここまで紹介した手法を適用した例を紹介する。なお、ここで紹介する計算例は、第一原理シミュレーションに関しては第一原理擬ポテンシャルプログラム Advance/PHASE [21]を、古典分子動力学シミュレーションに関しては Advance/Flecs を利用して行った。

#### 3.1. 反応座標を拘束した構造最適化

##### 3.1.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> の回転障壁

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> は図 2 で示す分子構造を有する単純な分子である。HOOH (HSSH) が成す 2 面角の回転ポテンシャルは、H 原子同士の相互作用と H

原子と O(S)原子の孤立電子対との相互作用が競合し、W型ポテンシャルになることが知られている。2面角を拘束した構造最適化を実施することにより、このような振る舞いが得られるかどうかを確認する。

図 2  $\text{H}_2\text{O}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}_2$  の分子構造

### (1) 計算条件

計算は、 $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$  の単位胞に  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{S}_2$ ) 分子を 1つ置いた系で行った。カットオフエネルギーは、波動関数に対しては 25 Rydberg、電荷密度については 225 Rydberg とした。 $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点のみを採用した。分子構造の最適化には、共役勾配法を採用した。回転障壁の評価のため、2面角を  $1^\circ$  から  $171^\circ$  まで  $10^\circ$  きざみで変化させ、各点において2面角を拘束した構造最適化を実行した。各2面角での最適化計算は damped MD 法を利用して行い、原子に働く（拘束力も含む）力の最大値が  $5 \times 10^{-4}$  hartree/bohr 以下になるまで最適化を実施した。

### (2) 安定な分子構造

まず、安定な分子構造を、PHASE によって計算した結果と実測値の比較を  $\text{H}_2\text{O}_2$  について表 1 に、 $\text{H}_2\text{S}_2$  について表 2 にまとめた。

表 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子の計算結果と実測値の比較。長さの単位は  $\text{\AA}$ 、角度の単位は度。

	d(H-O)	d(O-O)	$\theta(\text{HOH})$	$\theta(\text{HOOH})$
PHASE	0.98	1.49	99.5	111.4
実測値	0.97	1.46	102.3	113.7

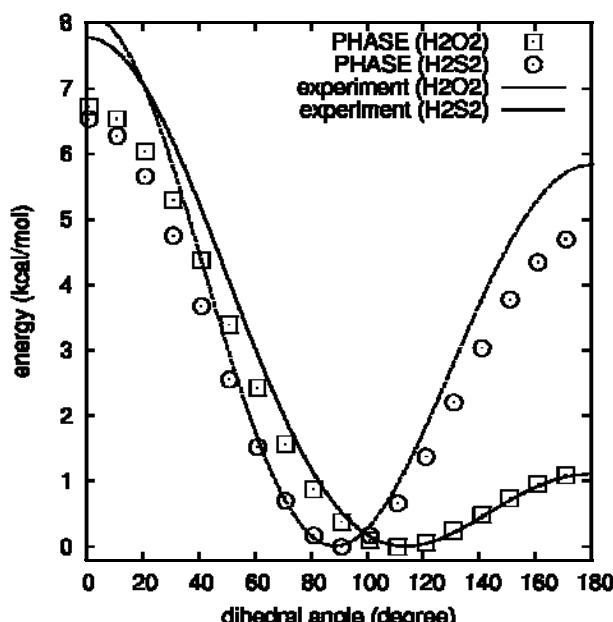
表 2  $\text{H}_2\text{S}_2$  分子の計算結果と実測値の比較。長さの単位は  $\text{\AA}$ 、角度の単位は度。

	d(H-S)	d(S-S)	$\theta(\text{HSH})$	$\theta(\text{HSSH})$
PHASE	1.38	2.15	97.2	91.9
実測値	1.34	2.05	100.4	88.7

表の結果から一見して明らかのように、計算値は実測値とよく一致しており、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$  分子に対して信頼できる結果が得られていると言える。

### (3) 回転障壁

図 3 に、2面角と最適化の結果得られたエネルギーの関係を示す。図中の四角および丸がそれぞれ PHASE による  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}_2$  の計算値、実線と破線がそれぞれ  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}_2$  の実験結果[22]である。

図 3  $\text{H}_2\text{O}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}_2$  分子における、2面角と全エネルギーの関係

一見して明らかなように、計算結果と実験結果はよい一致が得られている（およそ 1 kcal/mol 程度の違い）。

$\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}_2$  の大きな違いは 2 点ある。1 点目は、安定な 2 面角の値である。 $\text{H}_2\text{O}_2$  は 4 面体の角度である  $109.5^\circ$  に近い値が安定であるのに対し、 $\text{H}_2\text{S}_2$  は  $90^\circ$  付近が安定な 2 面角である。2 点目は *trans* 障壁エネルギー（図 3 では  $180^\circ$  付近の障壁エネルギー）の高さである。 $\text{H}_2\text{O}_2$  と比較すると、 $\text{H}_2\text{S}_2$  の *trans* 障壁ははるかに大きく、実験的には約 6 倍の値が得られている。いずれの点も本計算によって再現されており、妥当な結果が得られているものと考えられる。

### 3.1.2. $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の解析例

$\text{S}_{\text{N}}2$  反応とは、反応の中心となる原子に対してある原子が求核攻撃をし、その結果脱離基が脱離する反応である。この種の反応の最も単純な例として、以下のような反応を考える。



ただしここで X はハロゲン原子である。ここで検討する  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の模式的な様子を、図 4 に示す。

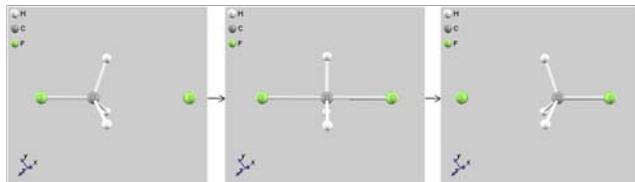


図 4  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の様子

#### (1) 計算条件

計算を実行する系としては、 $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$  の単位胞に、図 4 で示すような分子とハロゲン原子からなる構造を 1 つ置いたものを採用した。 $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点のみとし、カットオフエネルギーとしては波動関数、電荷密度に対してそれぞれ 25 Rydberg, 225 Rydberg という値を採用した。

$\text{S}_{\text{N}}2$  反応においては、2 つの X-C 間の距離を考えることができる。反応座標として、この 2 つの

距離の差を採用した。このような反応座標を採用すると、反応座標が 0 となる状態が遷移状態であり、その値を中心に対称な反応経路が得られるものと期待される。 $\text{XCH}_3$  分子と X 原子の安定な複合体を初期状態とし、2 つの X-C 間の距離の差を  $0.1 \text{ \AA}$  刻みで変化させ、各点において構造最適化を施した。拘束力も含めた原子に働く力の最大値が  $5 \times 10^{-4} \text{ hartree/bohr}$  以下になった時点で収束したとみなしこの反応座標へ移る、という手続きで計算を行った。X としては、F, Cl, Br, I の 4 種類の元素を採用した。

#### (2) 計算結果

拘束条件付き構造最適化によって得られた「2 種類あるハロゲン原子-炭素間距離の差」とエネルギーの関係を図 5 に示す。図 5 より、エネルギーと反応座標の関係は予想通り 0 をはさんで対称となっていることが分かる。その障壁エネルギーは反応座標が 0 の構造（すなわち 2 つの X と C 間の距離が等しい構造）であり、軽い元素ほど大きな障壁エネルギーが得られている。

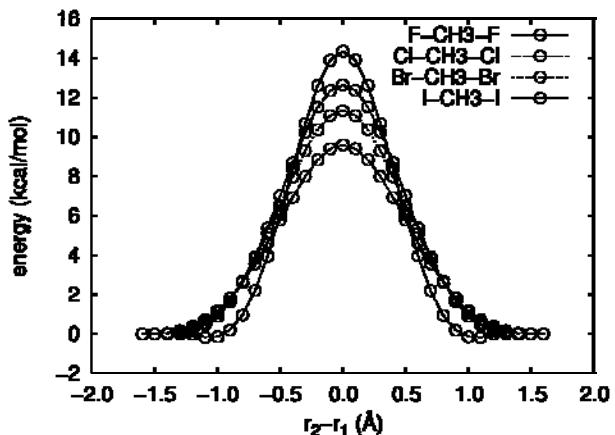


図 5  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の、反応座標とエネルギーの関係

障壁エネルギーの具体的な値としては、約 9.6 kcal/mol (ヨウ素) から 14.5 kcal/mol (フッ素) と得られた。この結果の妥当性を評価すべく、表 3 において報告されているほかの量子化学計算や実験結果との比較を行う。違いはおおむね 1 から 2 kcal/mol 程度であり、よく一致していると言える。

表 3 検討した反応の障壁エネルギーとほかの計算値、実験値との比較（単位：kcal/mol）

PHASE	他の計算	実測値
F	14.53	12.38[23], 13.41[24]
Cl	12.64	13.26[23] 13.19[25]
Br	11.34	11.59[23] 11.20[26]
I	9.60	10.16[23]

### 3.1.3. C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>分子の電子環状反応

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>分子は、*trans* 1-3 ブタジエン、*gauche* 1-3 ブタジエン、シクロブテンの 3 種類の安定構造が知られている。シクロブテンは環状分子、*trans* 1-3 ブタジエンは平面状の分子であるが、*gauche* 1-3 ブタジエンは平面状にはならず、2 面角を 30° ほどひねった構造が安定な構造である。その分子構造を図 6 に示す。エネルギーは、高い順にシクロブテン、*gauche* 1-3 ブタジエン、*trans* 1-3 ブタジエンであり、PHASE の計算によると、その差はシクロブテンを基準とすると *gauche* 1-3 ブタジエンは -6.9 kcal/mol、*trans* 1-3 ブタジエンは -9.2 kcal/mol である。分子の反応としては、1-3 ブタジエンが閉環して環状化合物であるシクロブテンを生成する、あるいは逆にシクロブテンが開環し 1-3 ブタジエンが生成される反応（電子環状反応）、また、2 種類の 1-3 ブタジエンの間の *gauche-trans* 反応が考えられる。閉環・開環反応は化学結合の切断を要することから大きな障壁エネルギーがあり、10 kcal/mol 程度のオーダーであると考えられる。他方、*gauche* から *trans*への変化はそこまでの障壁ではなく、1 kcal/mol 程度のオーダーであると考えられる。

この反応は、单一の単純な反応座標で記述することは難しいものと考えられる。図 6 (a)-(b) より分かるように、たとえば炭素原子間の距離と 2 面角など、“大きく変化しそうな内部座標”が複数存在するためである。そこで、ここでは 2 つの炭素原子間の距離と 4 つの炭素原子間が成す 2 面角の 2 つの内部座標を拘束し、構造最適化を実施する

ことによって C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>分子のポテンシャルエネルギー表面を探査することを考える。

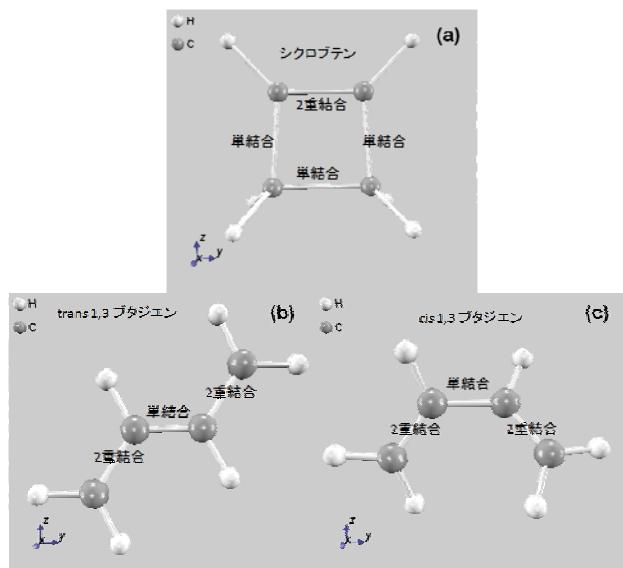


図 6 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 分子の安定構造。

- (a) シクロブテン、(b) *trans* 1-3 ブタジエン、  
(c) *gauche* 1-3 ブタジエン

#### (1) 計算条件

計算は、10 Å × 10 Å × 10 Å の単位胞に C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 分子を 1 つ置いた系で行った。カットオフエネルギーは、波動関数に対しては 25 Rydberg、電荷密度については 225 Rydberg とした。*k* 点サンプリングは  $\Gamma$  点のみを採用した。

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 分子は、大きく変化する内部座標が 1 つではないため、1 つの反応座標のみではそのエネルギー表面を十分に表すことができない。そこで、反応座標は炭素原子間の距離と 4 つの炭素原子が成す 2 面角とした。反応座標は、以下のように変化させた。

- 炭素原子間の距離：1.58 Å から 4 Å まで、0.2 Å きざみで変化
- 4 つの炭素原子が成す 2 面角：5° から 175° まで、10° きざみで変化

ただし、炭素原子間の距離が短い場合、2 面角をあまり大きな値に指定してしまうと計算が破たんしてしまうので、炭素原子間の距離によっては 2 面角は大きくなりすぎないように設定した。

## (2) 計算結果

図 7 に、エネルギー表面の等高線図を示す。等高線図は、横軸が 2 面角、縦軸が炭素原子間距離に相当する。この表面には、2 面角が  $0^\circ$  で原子間距離が  $1.58 \text{ \AA}$  程度の位置、2 面角が  $30^\circ$  で原子間距離が  $3.1 \text{ \AA}$  程度の位置、2 面角が  $180^\circ$  で原子間距離が  $3.7 \text{ \AA}$  程度の位置の 3 つの局所安定点が存在する、3 つの局所安定点は、それぞれシクロブテン、gauche 1-3 ブタジエン、trans 1-3 ブタジエンに相当する分子構造であり、期待される分子構造を正しく再現できている。

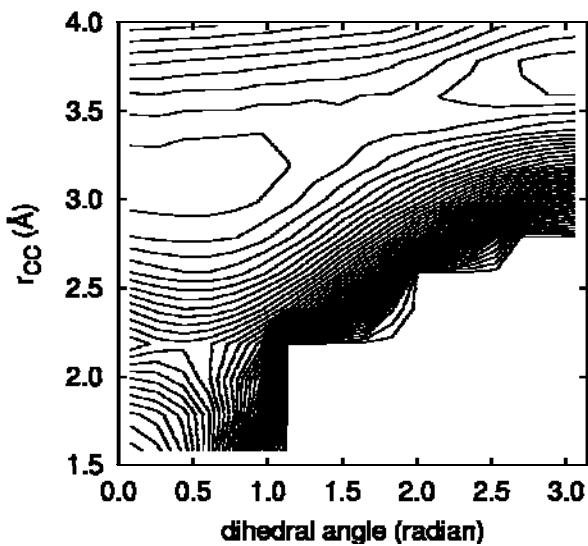


図 7 Advance/PHASE によって得られた  $\text{C}_4\text{H}_6$  分子のポテンシャルエネルギー表面

## 3.2. NEB 解析例

### 3.2.1. $\text{C}_4\text{H}_6$ 分子の電子環状反応

ここでは、拘束条件付き構造最適化の項においても検討した  $\text{C}_4\text{H}_6$  分子の電子環状反応を NEB 法によって解析し、同等な結果が得られるかどうかを確認する。

#### (1) 計算条件

2 ケースの NEB 計算を実行した。すなわち、シクロブテンから gauche 1-3 ブタジエンの NEB 計算と gauche 1-3 ブタジエンから trans 1-3 ブタジエンに至る NEB 計算である。電子状態計算は、0 において採用した計算条件をそのまま利用した。

各々のケースで、10 の中間レプリカを検討した。始状態、終状態はいずれのケースも PHASE によって原子に働く力の最大値が  $5 \times 10^{-4}$  hartree/bohr 以下になるまで構造最適化を施したデータを採用した。NEB 計算は、はじめのうちは Quenched MD 法によって最適化を行ったが、途中で適宜最急降下法を組み合わせながら行った。

## (2) 計算結果

NEB 計算によって得られた反応経路と対応するエネルギーの関係を図 8 に示す。ただし、この図では 2 つの NEB 計算の結果を繋げて表示している。

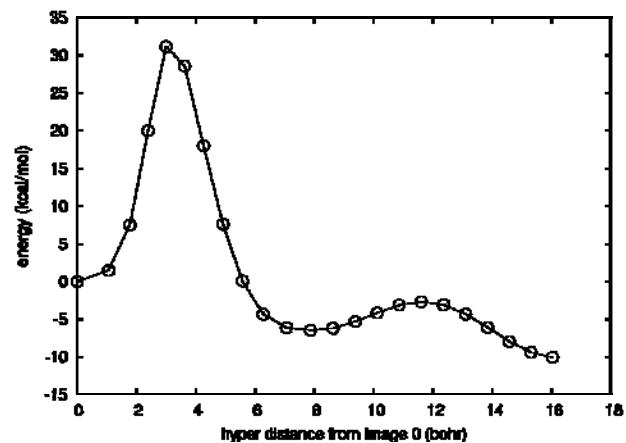


図 8 NEB 計算によって得られた、シクロブテン—gauche 1-3 ブタジエン—trans 1-3 ブタジエンに至る反応経路とエネルギー

図 8 は、右端がシクロブテン、左端が trans 1-3 ブタジエンに対応する結果である。8 bohr 付近に位置する谷が gauche 1-3 ブタジエンである。図から明らかなように、シクロブテンが開環し、gauche 1-3 ブタジエンへ至るには  $33 \text{ kcal/mol}$  ほどのエネルギーを要するのに対し、gauche 1-3 ブタジエンから trans 1-3 ブタジエンへは  $4 \text{ kcal/mol}$  程度のエネルギーへ至ることができる。反応経路上の各分子構造を解析し図 7 の結果と突き合わせると、NEB によって得られた経路は図 7 に示したエネルギー表面の MEP になっていることを確認することができる。つまり、異なる手法によって同等な結果が得られることが確認で

きた。

### 3.2.2. 白金表面への水素分子の解離吸着

白金表面は高い触媒作用を示すことが知られている。その効果を調べるために、簡単な例として水素分子が白金表面に解離吸着する問題を NEB 法によって解析する。まず、2 つの水素原子をいくつかの吸着サイトの組み合わせで吸着させその結合エネルギーをもとめ、その結果を参考にある吸着サイトへ水素分子が解離吸着する過程を NEB 法によって評価する。

#### (1) 計算条件

Pt(111)面を、3 層からなるスラブモデルで計算を行った。表面方向は、3 列ずつ原子の並ぶ大きさとした。このモデルでは、原子数は計 27 個となる。採用した格子定数は PHASE であらかじめ行った結晶の最適化によって得られた値であり、4 Å とした。真空層は約 10 Å とした。 $k$  点サンプリングは、 $2 \times 2 \times 1$  の Monkhorst-Pack メッシュを採用した。カットオフエネルギーは、波動関数、電荷密度に対してそれぞれ 25 Rydberg、225 Rydberg とした。

#### (2) 水素の吸着サイト

面心立方格子の(111)面には、原子の真上の ontop サイト、結合の真上の bridge サイト、中間の hollow サイトの 3 種類のサイトがある。 hollow サイトは、さらに 1 つ下の層に原子が存在するかしないかによってそれぞれ hcp サイト、 fcc サイトと分類される。ここでは、いくつかの組み合わせで水素原子を 2 つのサイトに配置し、構造最適化計算を実施後に結合エネルギーを計算した。その結果を表 4 に示す。

表 4 得られた結合エネルギーの一部

サイト	結合エネルギー(kcal/mol/H)
<b>ontop-ontop</b>	
case 0	10.8
case 1	11.1
<b>hollow-hollow</b>	
case 0	10.8
case 1	11.1
case 2	10.4
<b>bridge-bridge</b>	
case 0	10.6
<b>ontop-hollow</b>	
case 0	10.4

表 4 ではいくつかの組み合わせの結合エネルギーを紹介したが、どのような組み合わせのサイトに水素分子が解離吸着したとしても、それによるエネルギーの利得はほぼ同程度であることが分かる。

#### (3) 水素分子の解離吸着

水素分子が真空中から白金表面へ近づき、解離吸着する様子を NEB 法によって解析した。終状態としては 2 つの水素原子が 1 つの白金原子をはさんで fcc hollow サイトと hcp hollow サイトに吸着した構造を採用し、また始状態としては白金表面から 5 Å 程度離れた場所に水素分子を 1 つ置いた構造を採用した。水素分子の配向は、終状態の 2 つの水素原子の位置の差と並行となるようにした。レプリカは、始状態と終状態の間の座標値を線形補完することによって求めた。レプリカ数は、始状態、終状態を除いて 10 とした。採用した始状態、終状態の原子配置をそれぞれ図 9 (a) と (b) に示す。

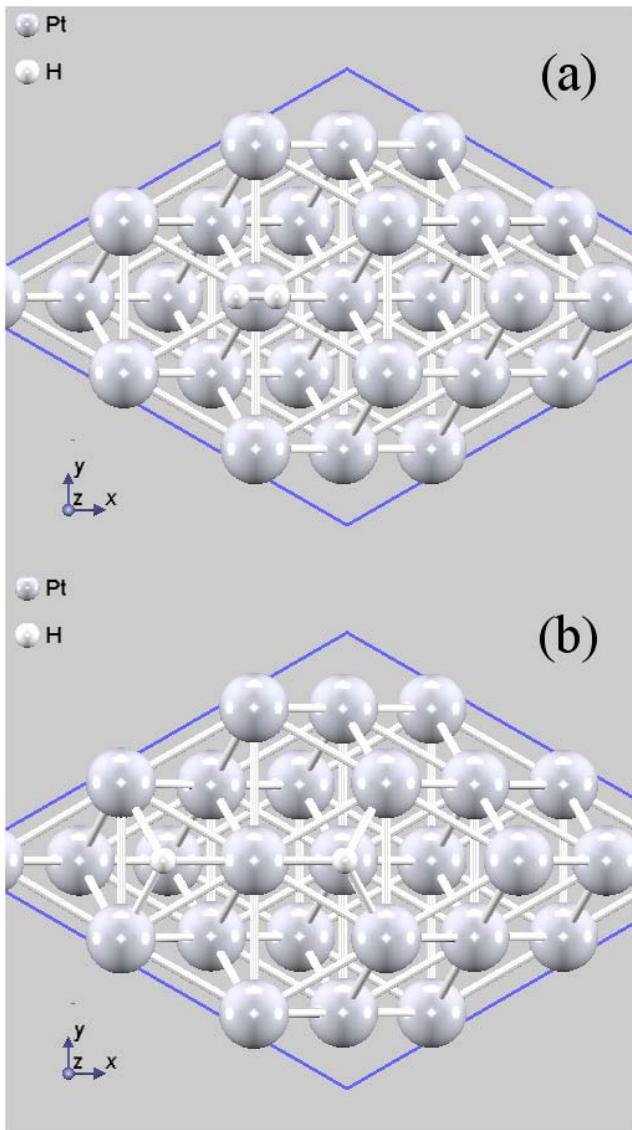


図 9 NEB 計算で利用した (a)始状態 および (b)終状態 の原子配置。

以上の計算条件のもと行った NEB 計算によって得られた反応経路とエネルギーの関係を図 10 に示す。この図では反応座標は規格化して表示している。0 が図 9 (a)の始状態 1 が図 9 (b)の終状態に対応する。図 10 より、このケースでは水素分子は 2 kcal/mol 以下の活性化エネルギーでもって解離することができることが分かる。水素分子の結合エネルギーは 100 kcal/mol 以上であるので、白金表面の触媒作用によって非常に低いエネルギーで解離・吸着できるようになっていると言える。

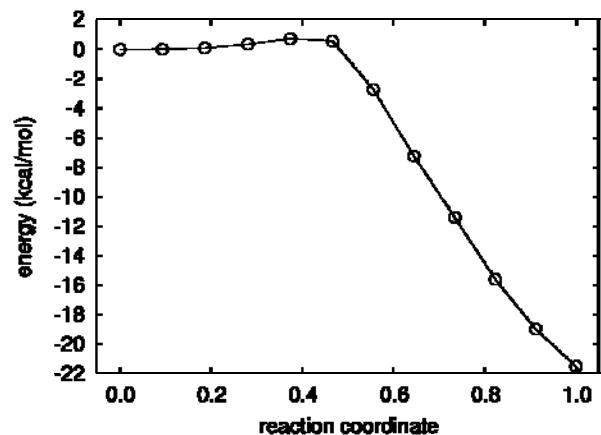


図 10 Pt(111)面に水素分子が解離吸着する際のエネルギーと反応座標の関係

### 3.3. Blue moon 法

#### 3.3.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分子の回転障壁

3.1.1において紹介した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分子の回転障壁の問題を、Blue moon 法によって解析した例を紹介する。この問題は温度にはほとんどよらないものと考えられるので、2 つの手法によって得られる結果は、ほぼ同等になると期待される。したがって、本解析によって Blue Moon 法の妥当性を評価することが可能である。

##### (1) 計算条件

カットオフエネルギーなどの電子状態計算のパラメーター、反応座標の変化のさせ方などは 3.1.1 で採用したものと同じとした。各反応座標につき、時間刻み 0.7 fs で 2,000 回の拘束条件付き分子動力学シミュレーションを温度 10K で実行した。はじめの 1,000 回は平衡化に要したとみなし、後半の 1,000 回のデータによって自由エネルギー差の計算を実行した。

##### (2) 計算結果

この計算によって得られた自由エネルギー差を図 11 に報告する。図 11 には、比較のため拘束条件付き構造最適化によって得られた結果も併せて表示している。Blue moon 法においてはあくまで自由エネルギーの差しかもとめられないので、異なるシミュレーションの比較を行う場合は何ら

かの合理的な原点の決め方を採用する必要がある。そこで、ここではエネルギーの原点として 2 面角 0 radian の値を利用した。

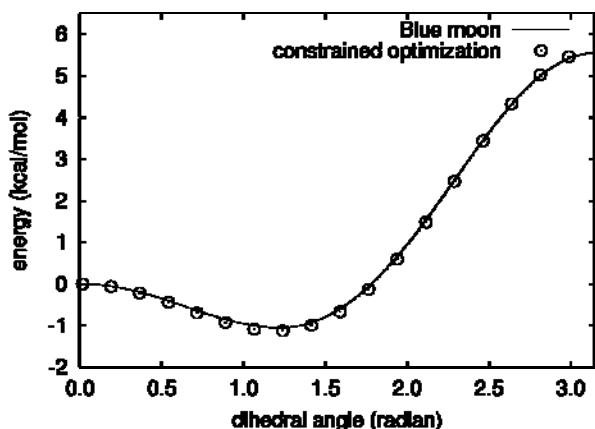


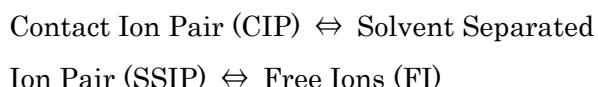
図 11 実線: Blue moon 法によって得られた自由エネルギー差、白丸: 拘束条件付き構造最適化によって得られたエネルギー。

図 11 より、2 つの手法によってほぼ同じ結果が得られていることが理解できる。4 原子分子の 2 面角周りの回転ポテンシャルは温度の影響はほとんど受けないと予想される。実際、温度 300K のシミュレーションからもほぼ同じ結果が得られることを確認している。したがって、ここで得られた結果は妥当なものであると考えられる。

### 3.3.2. 水中におけるアルカリ-ハライドの解離

水の中で岩塩などのアルカリ-ハライドが溶解する現象は極めて身近な現象であるが、その原子レベルでの理解は充分であるとは言えない。ここでは、水の中で塩化ナトリウム(NaCl)分子が解離するために必要な自由エネルギーを計算し、NaCl がどのように解離していくかを調べた解析例を紹介する。

アルカリハライドが解離する際には、次のような過程を経ると言われている。



Contact Ion Pair (CIP) とは、アニオン原子とカチオン原子は隣接し、カチオン原子の周りにはア

ニオン原子と水分子の酸素原子が、アニオン原子の周りにはカチオン原子と水分子の水素原子が存在するような構造をとる状態のことである。カチオン原子-アニオン原子間の距離が離れていくと、間に水分子が入り込み、カチオン原子-水分子-アニオン原子という、比較的複雑な複合体が安定に存在すると考えられている。これを、Solvent Separated Ion Pair (SSIP) と呼ぶ。CIP と SSIP の間にはある程度の障壁エネルギーが存在する、すなわち CIP から SSIP へ至る過程は activated process であると考えられている。アニオン原子とカチオン原子間の距離がさらに離れていくと、カチオン原子とアニオン原子のダイナミクスはほぼ相関が無くなり、Free Ions となる。本例題では、このような解離の過程を、アニオン原子-カチオン原子間の距離を拘束した分子動力学シミュレーションを実施することによって解析する。

#### (1) 計算条件

計算は、64 個の水分子に Na と Cl のペアを 1 つずつ配置した系で行った。単位胞は、一辺あたり 12.416 Å の立方体を採用した。 $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点のみとした。カットオフエネルギーは、これまでと同様波動関数、電荷密度に対してそれぞれ 25 Rydberg、225 Rydberg とした。初期の原子配置は Advance/Flecs による古典分子動力学シミュレーションの結果を、第一原理分子動力学シミュレーションを 2 ps ほど走らせることによって作成した。反応座標は Na と Cl 間の距離とし、2.4 Å からはじめて 0.2 Å きざみで 6.2 Å まで変化させた（これよりも長い距離とするとセル一辺の半分の長さを超てしまい、拘束条件に望まれないバイアスがかかってしまう）。時間刻みは 0.7 fs とした。各反応座標においては 6,000 ステップの分子動力学シミュレーションを、温度 300K で行った。自由エネルギー計算の際には、はじめの 1,000 ステップのデータは平衡化に要したとみなして利用しなかった。

## (2) Na-Cl 間距離と自由エネルギーの関係

本計算によって得られるカチオン原子—アニオン原子間の距離と自由エネルギー差の関係を、図 12 に示す。まず、結晶の最近接原子間距離に相当する位置 ( $r_{\text{NaCl}}=2.8 \text{ \AA}$  程度) に準安定状態が存在するが、これは CIP が得られていることを反映している。また、CIP からアルカリハライドを引き離すには障壁エネルギーが存在することが分かる。さらに、 $5 \text{ \AA}$  程度の位置に次の準安定状態があるが、これは SSIP が得られていることを反映している。

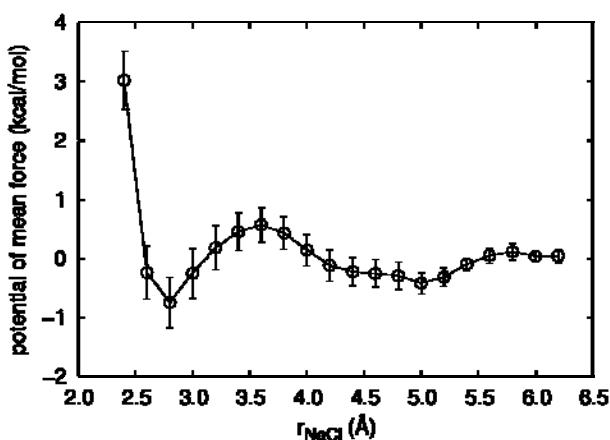


図 12 アルカリ—ハライドの原子間距離と自由エネルギーの関係

図 12 より、予想されたように CIP と SSIP の間には、障壁エネルギーが存在することが確認できる。その大きさは、本計算の範囲では、CIP から見ると  $1.6 \text{ kcal/mol}$  程度、SSIP から見る  $0.9 \text{ kcal/mol}$  程度である。

## (3) CIP, SSIP 構造の原子配置

図 13 に、Na-Cl 間距離が  $2.8 \text{ \AA}$  の場合と  $4.8 \text{ \AA}$  の場合の原子配置を示す。

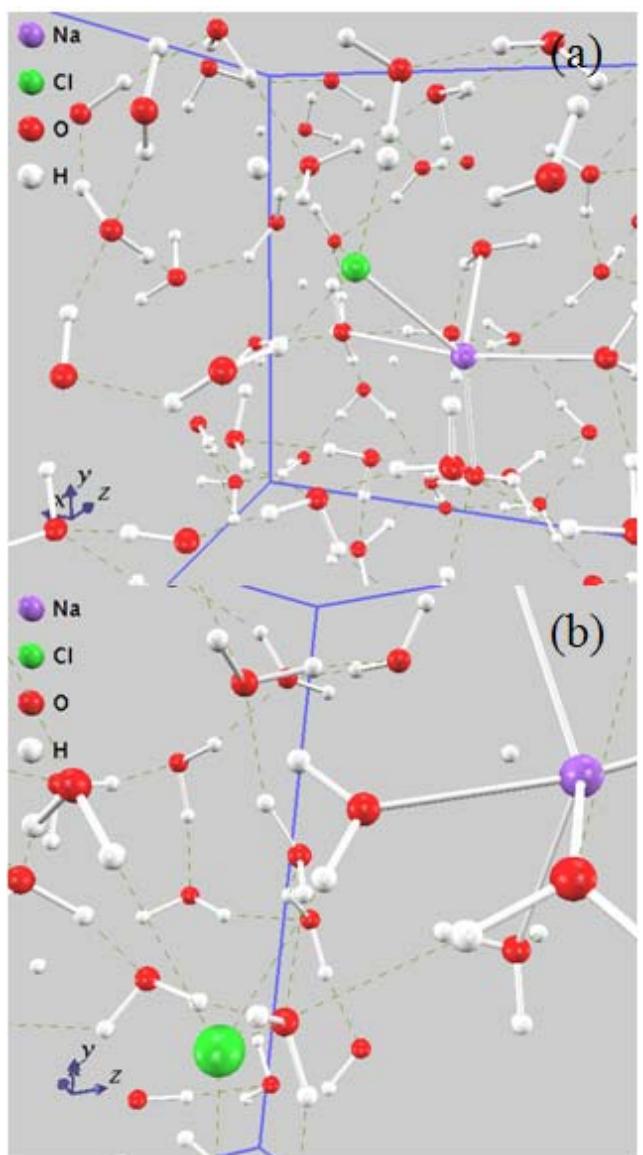


図 13 原子配置のスナップショット (a)  
 $r_{\text{NaCl}}=2.8 \text{ \AA}$  の場合、(b)  $r_{\text{NaCl}}=4.8 \text{ \AA}$  の場合。図中の破線は水素結合を表す。

図 13 (a)の原子配置を見ると、ナトリウム原子と塩素原子が隣接しており、またナトリウムの周りには水分子の酸素原子が、塩素原子の周りには水分子の水素原子が存在している様子が理解できる。このような構造が、まさに CIP の原子配置として考えられているものである。他方図 13 (b)を見ると、Na, Cl はそれぞれ水分子に囲まれているのだが、その内の 1 つの水分子は酸素がナトリウムに結合し、また水素が塩素に水素結合した状態となっている。この、ナトリウム-水分子-塩素という複合体が、まさに SSIP の構造である。図 13 (a)

および(b)より、確かに CIP, SSIP という構造が実現することを確認することができた。

ポテンシャルの瞬間的な振る舞いを、図 14 に示す。図 14 には、比較のため解析解も表示した。

### 3.4. Meta dynamics 法

Meta dynamics 法は計算時間が膨大であり、まだ第一原理計算での適用には至っていない。ここでは、古典的なポテンシャルを利用した検証例を紹介する。

#### 3.4.1. モデルポテンシャルによる検証

もっとも素朴な例題として、手法のテストもかねて 4 原子分子のモデルポテンシャルによる検証結果を紹介する。具体的に利用するポテンシャルは以下の通りである。

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2} K_r (r_1 - r_0)^2 + \frac{1}{2} K_r (r_2 - r_0)^2 + \frac{1}{2} K_r (r_3 - r_0)^2 \\ & + \frac{1}{2} K_\theta (\theta_1 - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} K_\theta (\theta_2 - \theta_0)^2 \\ & + K_\psi [1 + \cos(n\psi)] \end{aligned} \quad (18)$$

このポテンシャルの 2 面角周りの自由エネルギーは、温度によらない。したがって、集団変数として 2 面角を採用した Meta dynamics シミュレーションを行うと、得られる自由エネルギー曲線は  $K_\psi [1 + \cos(n\psi)]$  と与えられる。 $n$  の値によってポテンシャルの谷の数を調節することができる。ここでは、例として  $n=4$  の場合を紹介する（この場合ポテンシャルの谷の数は 4 つ）。

##### (1) 計算条件

2 面角が  $180^\circ$  に近い値をとる分子構造を初期の分子構造とした。50 MD ステップに 1 回の頻度で、ポテンシャルの高さの  $1/200$  程度の高さのバイアスポテンシャルを足した。仮想粒子の動力学は、追跡しないとしてシミュレーションを実行した。

##### (2) 計算結果

本シミュレーションによって得られたバイアス

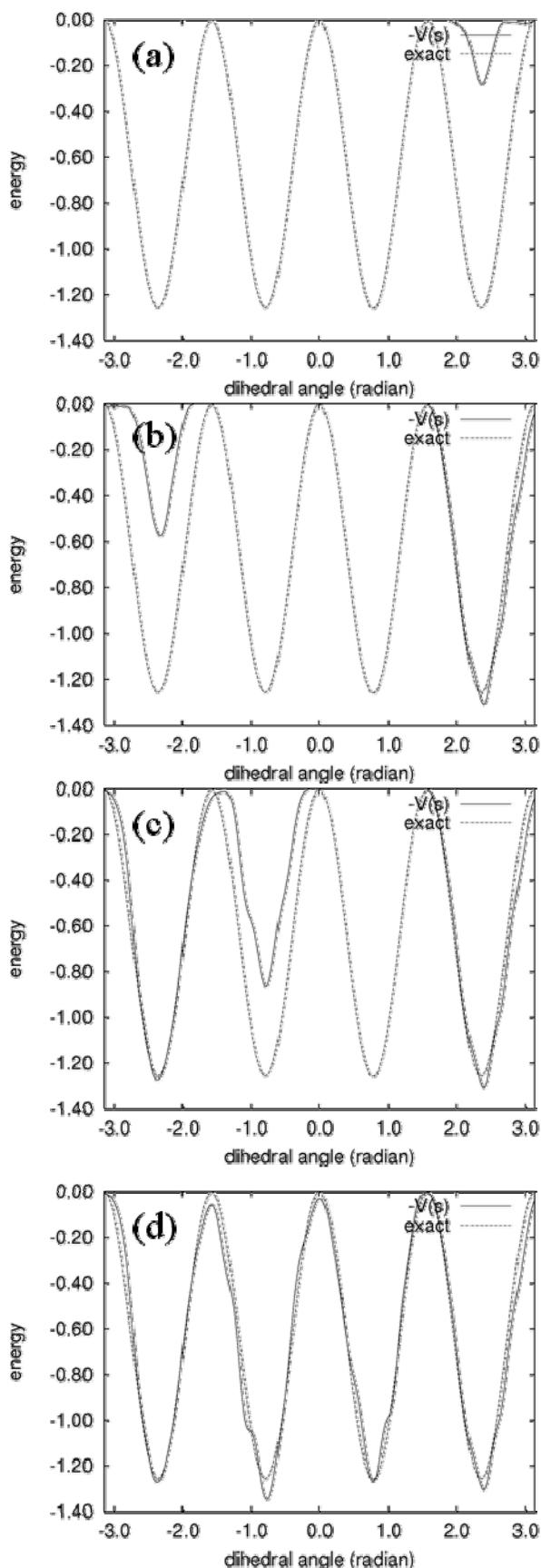


図 14 バイアスポテンシャルを、(a)50 回更新後、(b) 650 回更新後、(c) 1,250 回更新後、(d) 2,000 回更新後に得られたバイアスポテンシャル。実線は Meta-dynamics シミュレーションの結果を表すのに対し、破線は解析解を表す。

(a)-(d)から明らかなように、バイアスポテンシャルを更新していくとポテンシャルエネルギー表面がだんだん埋まっていき、正しい解が少しづつ再現されている。(a)では最初の谷から抜け出せていない状況であるが、(b)では最初の谷を抜け出し、次の谷を探索している。さらに(c)では 2 つ目の谷も抜け出し、3 つ目の谷の探索へ移行している。最後に(d)はバイアスポテンシャルを 2,000 回更新した後の様子であるが、この図より 2,000 回ほどバイアスポテンシャルを更新することによって、この問題ではほぼ完璧に問題のポテンシャルを埋め尽くし、再現することに成功していることが理解できる。

#### 3.4.2. ブレンナーポテンシャルによる検証

拘束条件付き構造最適化および NEB 法の例題において C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 分子の解析事例を紹介した。ここでは、古典的なブレンナーポテンシャル[28]を利用して、同じ問題を Meta dynamics 法によって解析した例を紹介する。環状反応においては、1-3 ブタジエンとシクロブテンとでは 2 重結合の数が異なり、電子状態としては全く異なるものであるため、古典的なポテンシャルで取り扱うのは一般に難しいと言える。ブレンナーポテンシャルは、古典的であるとはいえ環境依存のポテンシャルであるので、このような難しい問題にもある程度は対応できるものと期待できる。

##### (1) 計算条件

初期の原子配置は、Advance/PHASE によって得られた安定なシクロブテン分子を利用した。集団変数は、炭素原子間の距離と 2 面角の 2 つを採用し、50 MD ステップごとに高さ 0.46 kcal/mol のバイアスポテンシャルを足すことによって行った。集団変数に割り当てた幅は、原子間距離は 0.1 Å、2 面角は 0.1 radian とした。時間刻みは 0.5 fs とし、温度は 300 K とした。後述する理由から、およそ 11,000 回のバイアスポテンシャル更新後計算を停止した。

## (2) 計算結果

本シミュレーションによって得られる計算結果を解説する。まず、図 15 にバイアスボテンシャルを 11,000 回程度更新した結果得られたエネルギー表面の等高線図を示す。

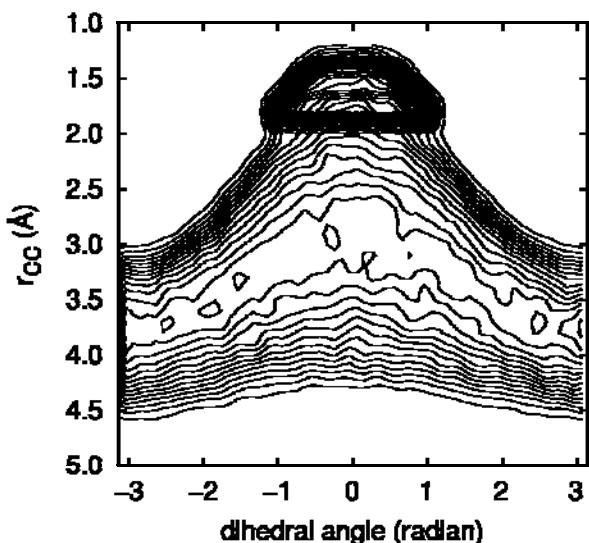


図 15 Meta dynamics シミュレーションによって得られたエネルギー表面。

図 15 より、ここで得られたエネルギーの等高線図には 3 つの安定点があることが理解できる。すなわち、原子間距離が約 1.7 Å 程度で角度がほぼ 0 radian の点と、原子間距離が 3.8 Å 程度で角度が  $\pm 3$  radian 程度の 2 つの点である。これらは、それぞれシクロブテンと trans 1-3 ブタジエンに相当する。他方、gauche 1-3 ブタジエンに対応する構造は明確には得られなかった。

得られたシクロブテンと trans 1-3 ブタジエンのエネルギー差は、第一原理計算の結果とは逆となった。すなわち、シクロブテンの方が 13.8 kcal/mol ほど安定、という結果となった。また、鞍点が、距離が 2.5 Å 程度、二面角が 0 radian 附近に存在するが、その高さはシクロブテンからみて 27.7 kcal/mol 程度、trans 1-3 ブタジエンからみて 13.8 kcal/mol 程度となった。

第一原理計算の結果とエネルギーは逆の結果が得られてしまったが、これは Brenner ポテンシャルが、炭素の最近接原子のみを考慮する短距離ポ

テンシャルであることと関係があると思われる。しかし、まずはシクロブテンの谷にとらわれること、またしばらく Meta dynamics シミュレーションを進行させると谷を抜け出し、trans 1-3 ブタジエンへと至ること、またその際距離と二面角双方が大きく変化することなどは確認することができた。

図 16 および図 17 には、集団変数がバイアスボтенシャルの更新と共にどのように変化していくかを示す。図 16 が距離、図 17 が二面角の振る舞いである。図 16 および図 17 より、バイアスボтенシャルを約 1,800 回ほど更新した時点で鞍点を超えて trans 1-3 ブタジエンに至っていることが理解できる。そこから 10,000 回程度の更新までは幅広くエネルギー表面を探索している。図 15 からも分かるように、ここで考えている系はシクロブタンを除くと二面角に対して幅広い範囲の構造を取り得る。そのため、この谷を埋め尽くすのに多くのバイアスボтенシャルの更新が必要となっている。11,000 回程度のバイアスボтенシャル更新の結果、再びシクロブタンへ戻ったことが確認できた時点での計算を終了させた。

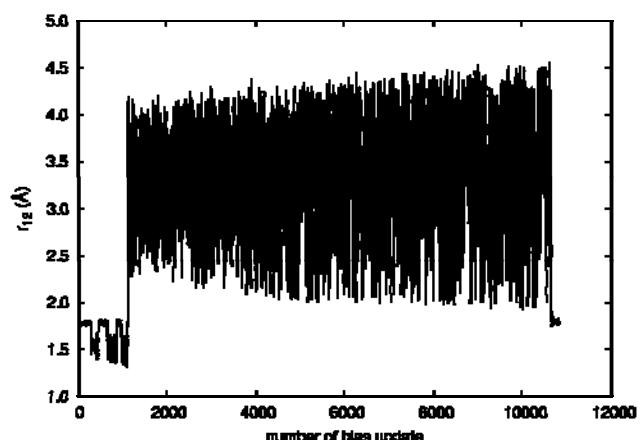


図 16 バイアスボтенシャル更新回数と距離の関係。

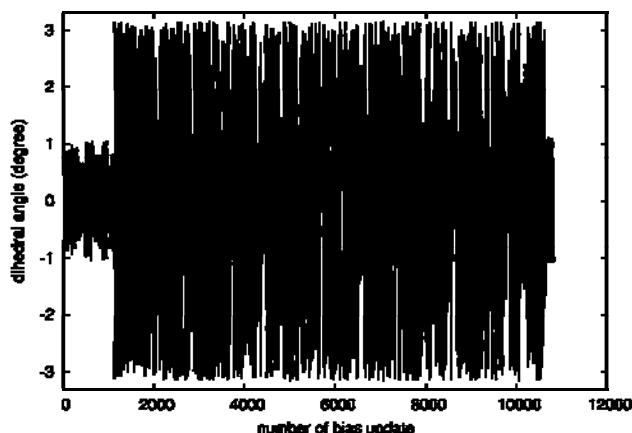


図 17 バイアスпотенシャル更新回数と2面角の関係。

図 18 (a)から(d)までに、Meta dynamics シミュレーション中に実際に得られた原子配置のスナップショットを示す。ここで示しているように、バイアスпотенシャルの効果によって様々な分子構造が実現していることがわかる。

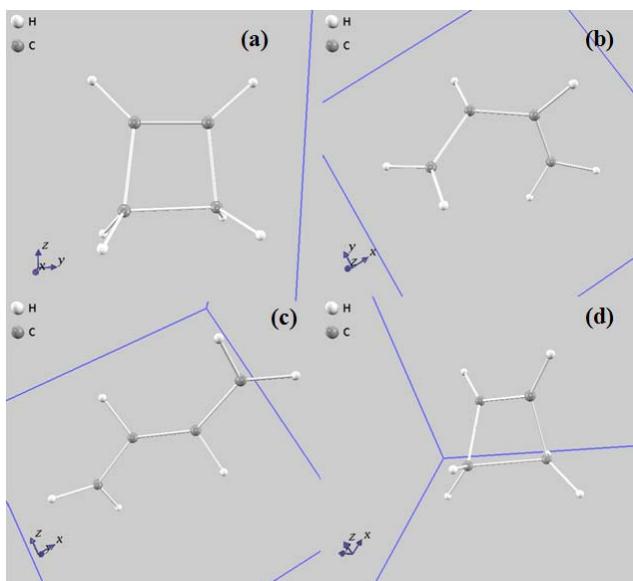


図 18 Meta dynamics シミュレーションによって得られた分子構造のスナップショット。(a): バイアスпотенシャル2回更新 (b) バイアスпотенシャル1,800回更新 (c) バイアスпотенシャル2,000回更新 (d) バイアスпотенシャル10,800回更新

#### 4. まとめと展望

本稿では、私たちが検討している第一原理計算に基づいた化学反応解析手法について概説し、また説明した手法による計算例を報告した。紹介した手法はいずれも想定通りの実装に成功していると考えており、今後はより発展的な実証例題を開拓していく予定である。

化学反応の解析に関する課題は、以下の 2 点が挙げられると考えている。

##### 1. 計算量

本稿で紹介した計算手法は、いずれも膨大な計算量を要求する。現実的な計算量とするためには、解析したい問題の本質をうまく抽出し、計算モデルを適切な規模にしたり、解析したい現象に適した反応座標を選定する、などの工夫が必要であろうと考えられる。

##### 2. 反応座標（ないし集団変数）の選び方

反応座標とは、厳密には反応に関与する全原子からなる複雑な（おそらく人間が理解することのできない）関数で与えられるものと考えられる。実際の応用においては、この複雑な関数をボンド長、ボンド角、2面角、配位数などの理解しやすい反応座標に“射影”する。この工程で調べたい現象の重要な部分をうまく反映させないと、意味のある計算結果を得ることはできない。

現時点では、いずれの手法もブラックボックス的に利用すれば自動的に解が得られる種類のものではない。今後、問題に適した計算手法、計算モデル、反応座標などの選定の経験を重ね、より簡便に化学反応の解析が行えるプログラムの開発を目指したいと考えている。

#### 5. 謝辞

本稿で紹介した計算手法のプログラム開発および計算例は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発プログラム「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」(2008,

2009年度) の成果を利用したものです。また、3.3.2において報告した計算例は、(独) 海洋研究開発機構殿の地球シミュレーターを利用して行つたものです。関係者各位に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 上田顕. 分子シミュレーション - 古典系から量子系手法まで - : 裳華房, (2003).
- [2] M. I. J. Probert, *J. Comp. Phys.* **191**, 130.
- [3] Andersen, H. C. *Journal of Computational Physics* **52**, 24 (1982).
- [4] Nosé, S. *Progress of Theoretical Physics Supplement* **103**, 1 (1991).
- [5] Mills, G. and Jonson, H. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1124 (1994).
- [6] Henkelman, G. and Jonson, H. *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).
- [7] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., and Jonson, H. *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
- [8] Carter, E. A., Ciccotti, G., Hynes, J. T., and Kapral, R. *Chemical Physics Letters* **156**, 472 (1989).
- [9] Ryckaert, J. P. and Ciccotti, G. *Journal of Chemical Physics* **78**, 7368 (1983).
- [10] den Otter, W. K. and Briels, W. J. *Journal of Chemical Physics* **109**, 4139 (1998).
- [11] Sprik, M. and Ciccotti, G. *Journal of Chemical Physics* **109**, 7737 (1998).
- [12] Meijer, E. J. and Sprik, M. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6345 (1998).
- [13] Carloni, P., Sprik, M., and Andreoni, W. *J. Phys. Chem. B* **104**, 823 (2000).
- [14] Doclo, K. and Rothlisberger, U. *J. Phys. Chem. A* **104**, 6464 (2000).
- [15] Ensing, B., Meijer, E. J., Blochl, P. E., and Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **105**, 3300 (2001).
- [16] Blumberger, J. and Sprik, M. *J. Phys. Chem. B* **108**, 6529 (2004).
- [17] Laio, A. and Parrinello, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99**, 12562 (2002).
- [18] Iannuzzi, M., Laio, A., and Parrinello, M. *Physical Review Letters* **90**, 238302 (2003).
- [19] Ensing, B., Laio, A., Parrinello, M., and Klein, M. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6676 (2005).
- [20] Laio, A., Rodriguez-Forte, A., Gervasio, F. L., Ceccarelli and M., Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6714 (2005).
- [21] 第一原理バンド計算ソフトウェア Advance/PHASE,  
[http://www.advancesoft.jp/product/advance\\_phase/](http://www.advancesoft.jp/product/advance_phase/)
- [22] Pelz, G., Yamada, K. M. T. and Winnewisser, G. *Journal of Molecular Spectroscopy* **159**, 507.
- [23] Gritsenko, O. V., Ensing, B., Schipper, P. R. T., and Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **104**, 8558 (2000).
- [24] Glukhovtsev, M. N., Pross, A., and Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2024 (1995).
- [25] Barlow, S. E., Doren, J. M. V., and Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7240 (1988).
- [26] Pellerite, M. J. and Brauman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2672 (1983).
- [27] Rohrbach A., Hafner J., and Kresse G. *Phys. Rev. B* **69**, 075413 (2004).
- [28] Brenner, D. W. *Physical Review B* **42**, 9458 (1990).

