

# 第一原理電子状態計算の基礎と応用

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の基礎と応用に関して講義を行う。固体における物質の凝集機構と電子状態から議論を始め、現実物質の物理・化学的性質の包括的な理解の枠組みを与える密度汎関数理論と線形応答理論の基本概念及びその定式化を解説する。また、密度汎関数理論の応用として、構造の安定性、反応座標解析、磁気特性、光との相互作用、内殻励起現象等に関して応用事例と共に議論する。第一原理計算プログラムOpenMXのチュートリアルも実施する。

## 講義スケジュール:

2021年9月開講 8回×80分

9月 3日(金)	第1回	13:00-14:20,	第2回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月10日(金)	第3回	13:00-14:20,	第4回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月17日(金)	第5回	13:00-14:20,	<b>第6回</b>	<b>14:35-15:55,</b>	実習	16:10-17:10
9月24日(金)	第7回	13:00-14:20,	第8回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:00

# 講義6

---

- カとストレスの計算
- 構造最適化
- ヘシアン行列と準ニュートン法
- 格子定数・内部座標の構造最適化
- 反応経路の計算: NEB法
- 定温分子動力学法
- Car-Parrinello法
- メタダイナミクス
- QM/MM法
- 応用事例

# 講義6の目的

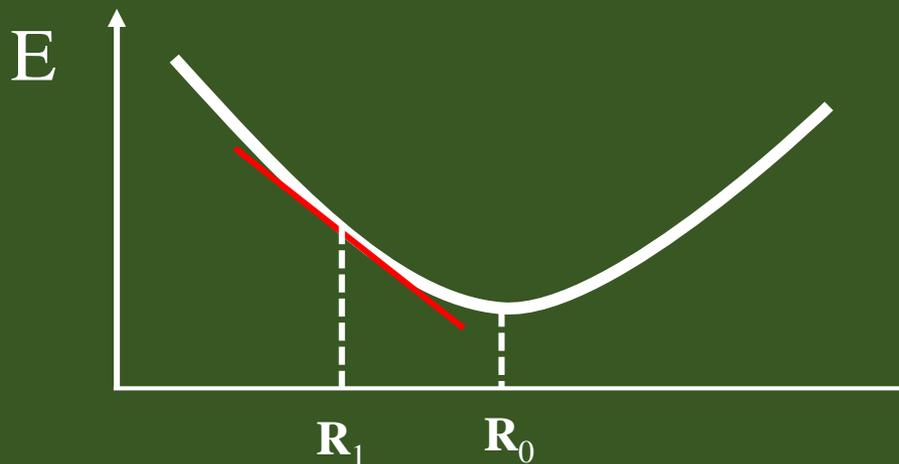
---

- 分子構造や結晶構造の決定や構造安定性の議論で重要である構造最適化を議論し、その計算手法を理解する。
- 反応座標解析の手法であるNudged-Elastic Band (NEB)法の原理を理解する。
- 第一原理分子動力学法の代表的な計算手法を議論し、その応用事例からその適用範囲を把握する。

# 構造の最適化

第一原理計算では与えた構造に対して全エネルギー、原子に働く力、格子に働くストレスを計算する。これらを利用することで以下の計算が可能である。

- 分子の構造を最適化
- 実験的に結晶構造は分かっているが、計算で格子定数を最適化
- ユニットセルを固定して内部座標のみを最適化
- ユニットセルも内部座標もどちらも同時に最適化
- 吸着サイトの安定性を調べる
- 反応経路を調べる



$R_1$ での勾配を利用して  
 $R_0$ を推定する。

# Hellmann-Feynmanの定理

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

エネルギーの核座標による微分はポテンシャルの微分のみを含む。

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial R_I} &= \frac{\partial}{\partial R_I} \left( \int \Psi^* H \Psi d\tau \right) \\ &= \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial R_I} H \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial R_I} \Psi d\tau + \int \Psi^* H \frac{\partial \Psi}{\partial R_I} d\tau \\ &= \int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial R_I} \Psi d\tau + E \int \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial R_I} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial R_I} \right) d\tau \\ &= \int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial R_I} \Psi d\tau \\ &= \int \Psi^* \frac{\partial V}{\partial R_I} \Psi d\tau\end{aligned}$$

しかし一般には基底関数の不十分さのためPulayの補正項が必要。

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \text{Hellmann-Feynman項} + \text{Pulay補正項}$$

# OpenMXにおける力の計算

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_i &= -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{R}_i} \\
 &= -\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{na}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{scc}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{cc}}}{\partial \mathbf{R}_i}
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial \mathbf{R}_k} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} + \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} &= \frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) + \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) \frac{\partial \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{q}})}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\
 &= \frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) + \frac{4\pi}{N_{\text{rsg}}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{q}} - \mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\
 &= \Delta V \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{\delta ee}}{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} &= -\frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) - \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) \frac{\partial \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{q}})}{\partial n^{\text{a}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\
 &= -\frac{1}{2} \Delta V \{ \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) + \frac{4\pi}{N_{\text{rsg}}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \sum_{\mathbf{q}} \delta n(\mathbf{r}_{\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{q}} - \mathbf{r}_{\mathbf{p}})} \}, \\
 &= -\Delta V \delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} &= \sum_{i\alpha, j\beta} \sum_{\nu} \left\{ \frac{\partial c_{i\alpha, \nu}^*}{\partial \mathbf{R}_k} c_{j\beta, \nu} \chi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \chi_{j\beta}(\mathbf{r}) + c_{i\alpha, \nu}^* \frac{\partial c_{j\beta, \nu}}{\partial \mathbf{R}_k} \chi_{i\alpha}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) \chi_{j\beta}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}) \right\} \\
 &\quad + 2 \sum_{\alpha, j\beta} \rho_{k\alpha, j\beta} \frac{\partial \chi_{k\alpha}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \chi_{j\beta}(\mathbf{r}_{\mathbf{p}}).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \mathbf{R}_k} &= \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}, \\
 &= \Delta V \sum_{\mathbf{p}} \frac{\partial n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{R}_k} v_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}_{\mathbf{p}})).
 \end{aligned}$$



Easy calc.



See the left

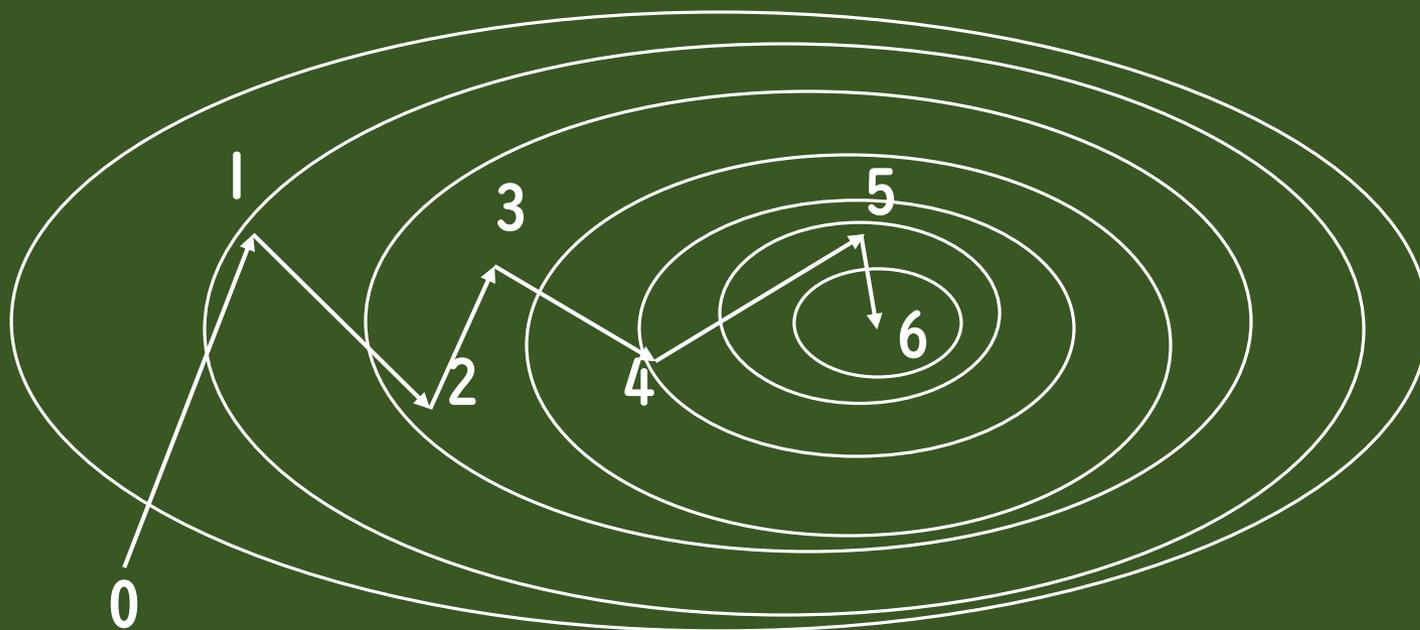
数値グリッドを用いているにも関わらず、任意のグリッド幅において、解析的に力の計算が実行できる。

# 構造最適化

分子や固体の性質を精密に調べるためにはエネルギーの最小値を与える構造(最適構造)を計算する必要がある。

最急降下法(Steepest decent method)

エネルギーの勾配方向に少しづつ移動する。



あまり効率的ではない。

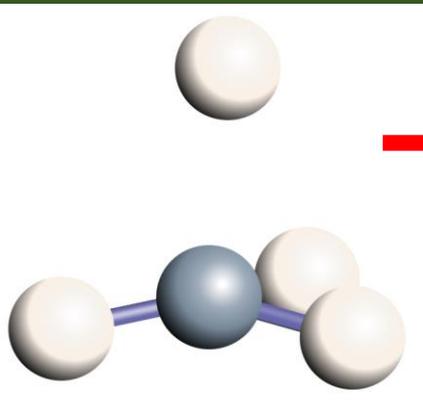
# 最急勾配法による構造最適化

メタン分子の炭素原子のx座標が  
以下のように0.3 Å に変更

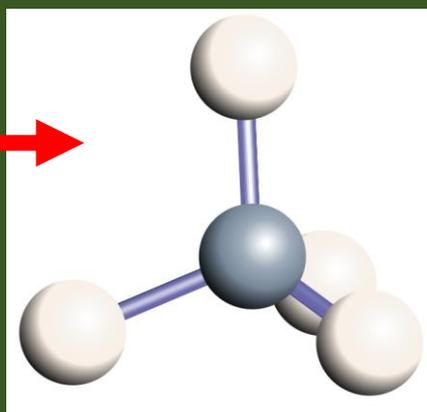
```
<Atoms.SpeciesAndCoordinates  
1 C 0.300000 0.000000 0.000000 2.0 2.0  
2 H -0.889981 -0.629312 0.000000 0.5 0.5  
3 H 0.000000 0.629312 -0.889981 0.5 0.5  
4 H 0.000000 0.629312 0.889981 0.5 0.5  
5 H 0.889981 -0.629312 0.000000 0.5 0.5  
>Atoms.SpeciesAndCoordinates>
```

Work中の「Methane2.dat」を用  
いて本計算は再現できる。

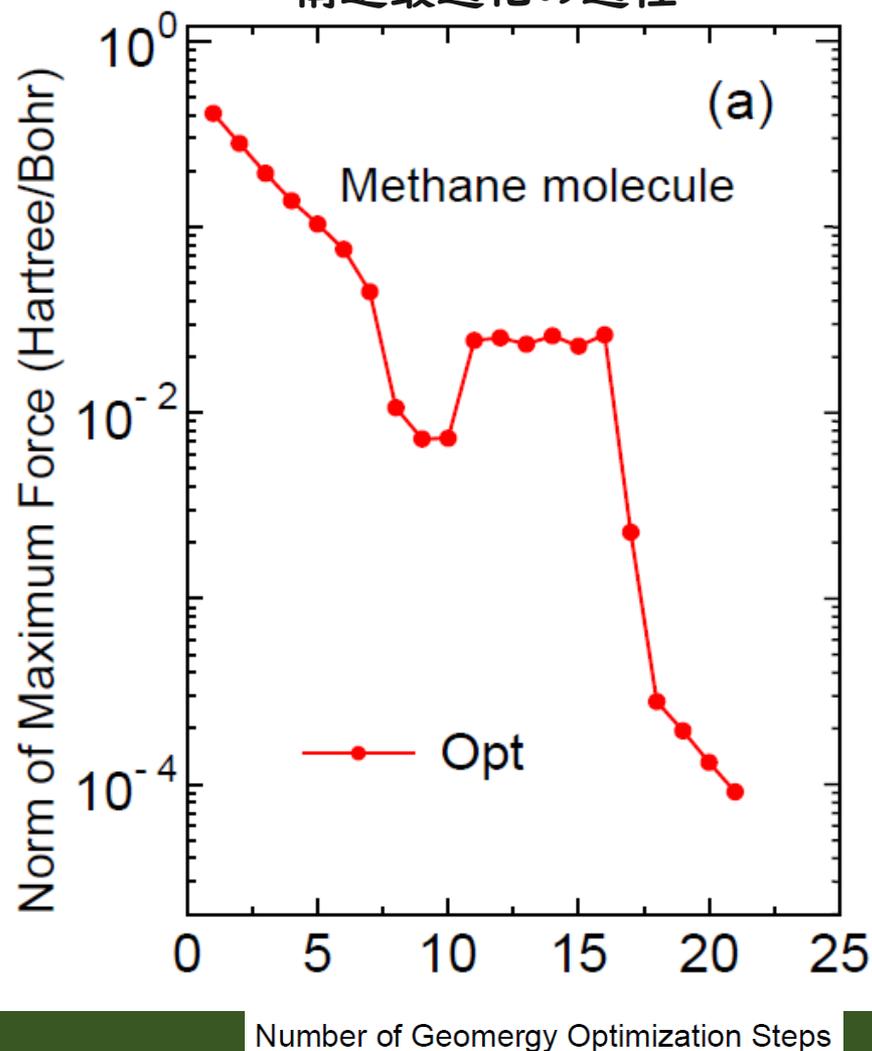
初期構造



最終構造



構造最適化の過程



# ニュートン法による構造最適化

エネルギーを $\{\mathbf{x}^{(0)}\}$ においてTaylor展開する

$$E = E_0 + \sum_i^{3N} \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right)_0 (x_i - x_i^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 (x_i - x_i^{(0)}) (x_j - x_j^{(0)}) + \dots,$$

エネルギーの座標微分を  
二次のオーダーで計算

$$\frac{\partial E}{\partial x_k} = \left( \frac{\partial E}{\partial x_k} \right)_0 + \sum_i^{3N} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_k \partial x_i} \right)_0 (x_i - x_i^{(0)})$$

$$\frac{\partial E}{\partial x_k} = 0 \longrightarrow \mathbf{H} \Delta \mathbf{x} = -\mathbf{g}$$
$$\begin{pmatrix} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_1} \right)_0 & \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_0 & \dots \\ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_0 & \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_2} \right)_0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (x_1 - x_1^{(0)}) \\ (x_2 - x_2^{(0)}) \\ \vdots \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial E}{\partial x_1} \right)_0 \\ \left( \frac{\partial E}{\partial x_2} \right)_0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

これを $\Delta \mathbf{x}$ について解けば、

$$\mathbf{x}^{(n+1)} = \mathbf{x}^{(n)} - \left( \mathbf{H}^{(n)} \right)^{-1} \mathbf{g}^{(n)}$$

もしHessian行列 $H$ が求められるならば、この方法は効率的である。  
しかし一般の場合に、 $H$ を求めることは困難である。

# 準ニュートン法による構造最適化

通常は準ニュートン法により構造最適化が実行される。OpenMXでは4つの準ニュートン法が実装されている。

$$\mathbf{r}_{\text{new}} = \mathbf{r}_{\text{DIIS}} + \Delta\mathbf{r}$$

$$\Delta\mathbf{r} = -H^{-1}\mathbf{g}_{\text{DIIS}}$$

近似ヘシアン行列Hの計算手法

DIIS	BFGS	RF(rational function)	EF(eigenvector following)
H=I	BFGS	BFGS+RF	BFGS plus monitoring of eigenvalues of H

Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 法

$$H_k = H_{k-1} + \frac{|\Delta\mathbf{g}_k\rangle\langle\Delta\mathbf{g}_k|}{\langle\Delta\mathbf{g}_k|\Delta\mathbf{r}_k\rangle} - \frac{|H_k\Delta\mathbf{r}_k\rangle\langle\Delta\mathbf{r}_kH_k|}{\langle\Delta\mathbf{r}_k|H_k|\Delta\mathbf{r}_k\rangle}$$

赤枠で囲まれた内積が正であるならば、Hの正定値性は保たれる。

# Schlegel法による初期ヘシアン の推定

Schlegelにより提案された手法では右辺で仮定された力の表式からヘシアン行列が近似的に評価される。元素間で決まっている定数AとBはB3LYPの計算結果に基づき決定されている。

$$F = \frac{A}{(r - B)^3}$$

H.B. Schlegel, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 66, 333 (1984); J.M. Wittbrodt and H.B. Schlegel, *J. Mol. Struc. (Theochem)* 398-399, 55 (1997).

Parameter *B* for Badger's rule computed at the B3LYP level of theory

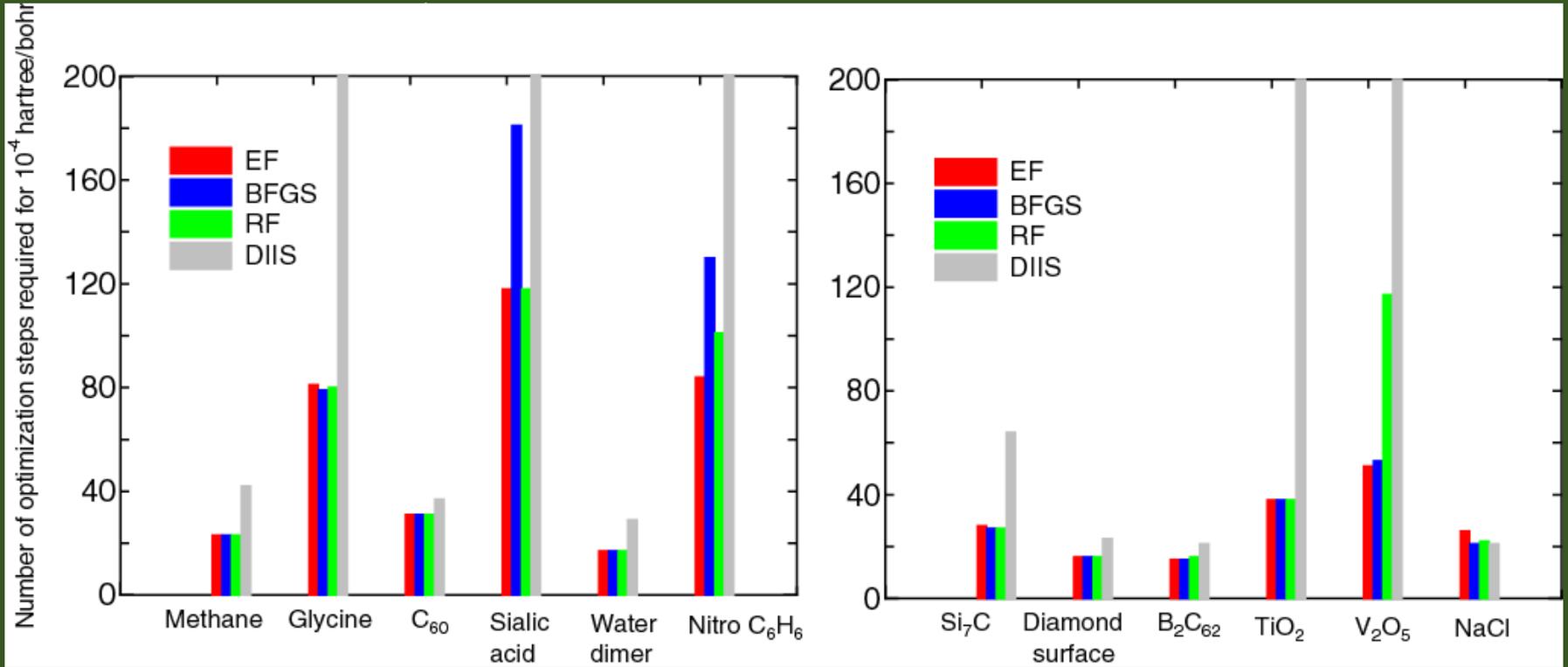
Period	1 H	2 Li-F	3 Na-Cl	4 K-Br	5 Rb-I	6 Cs-At
1	-0.2573	0.3401	0.6937	0.7126	0.8335	0.9491
2		0.9652	1.2843	1.4725	1.6549	1.7190
3			1.6925	1.8238	2.1164	2.3185
4				2.0203	2.2137	2.5206
5					2.3718	2.5110

全エネルギーが二体関数の和で書けると仮定する。その際、一階、二階の微分から次式が得られる。

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_i \left( \sum_{R_n} \sum_j f(|r_i + R_n - r_j|) \right) \quad H = BF$$

ここで行列BはWilsonのB行列であり、Hはカルテシアン座標系での近似ヘシアン行列である。

# 構造最適化法の比較



- ・ ベンチマーク計算からはEF法とRF法の性能が良いことが分かる。
- ・ 構造に自由度が大きい分子系は収束しにくい。

このベンチマーク計算の入力ファイルと出力ファイルは以下のディレクトリにある。  
`openmx3.9/work/geoopt_example`”。

# ストレステンソル

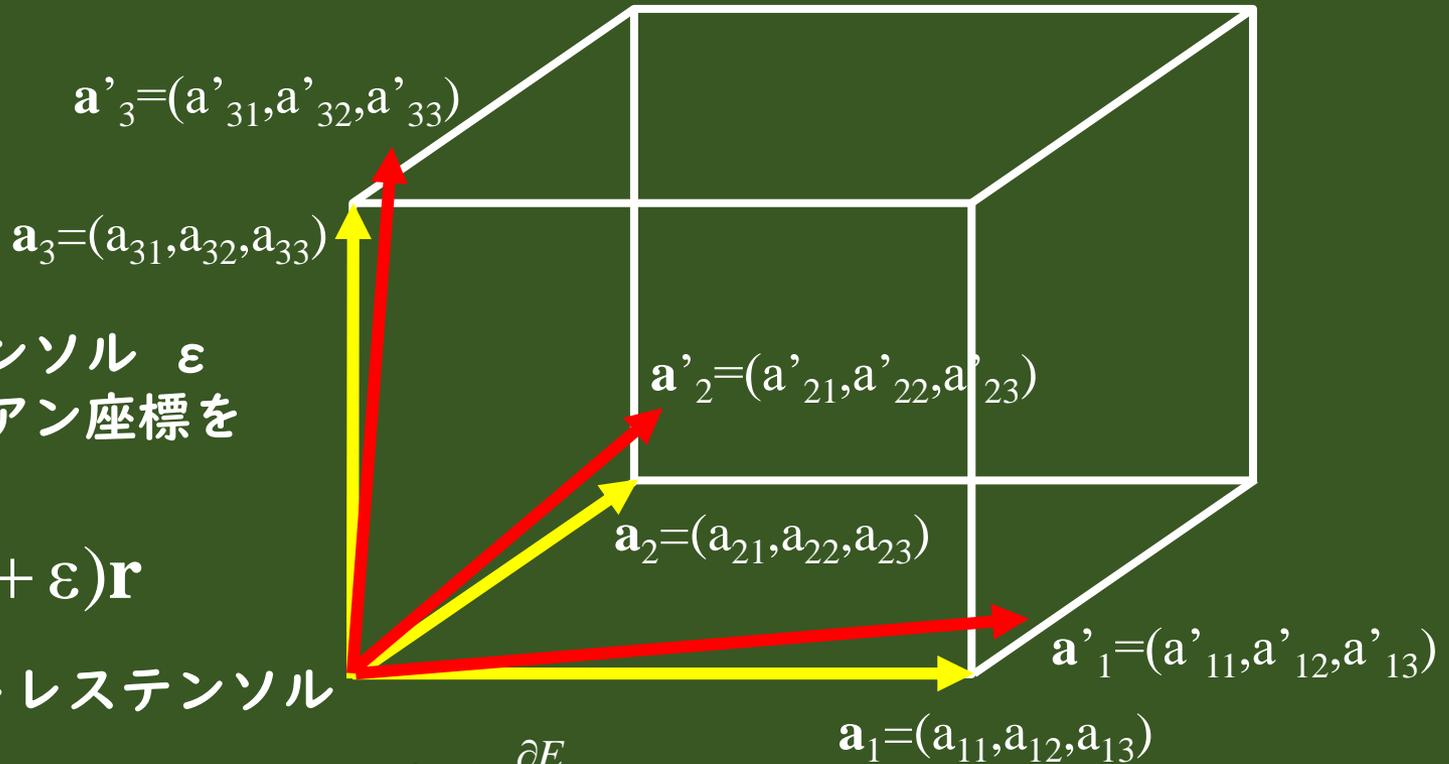
ストレステンソル  $\varepsilon$  はカルテシアン座標を変換する。

$$\mathbf{r}' = (\mathbf{I} + \varepsilon)\mathbf{r}$$

その際、ストレステンソル

$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}}$  はセルベクトルによる微分  $\frac{\partial E}{\partial a_{ij}}$  に次式で変換される。

$$\frac{\partial E}{\partial a_{ij}} = \sum_{\gamma\eta} \frac{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}}{\partial a_{ij}} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}} = \sum_{\gamma} b_{\gamma i} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\gamma j}} \quad \text{ここで } b = a^{-1}$$



# OpenMXにおけるストレステンソル

OpenMXにおいて、全エネルギーは次式で定義される。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{na}} + E_{\text{ec}}^{(\text{NL})} + E_{\delta\text{ee}} + E_{\text{XC}} + E_{\text{scc}}$$

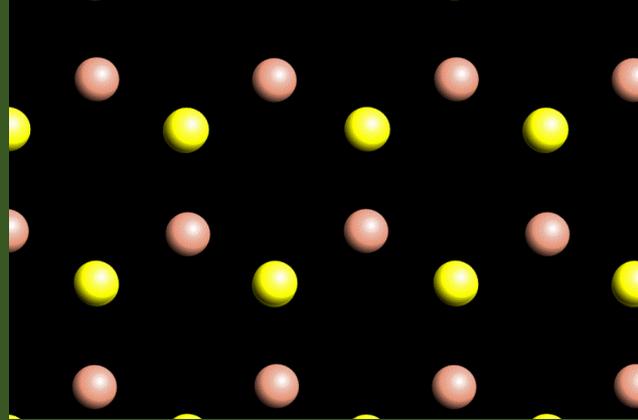
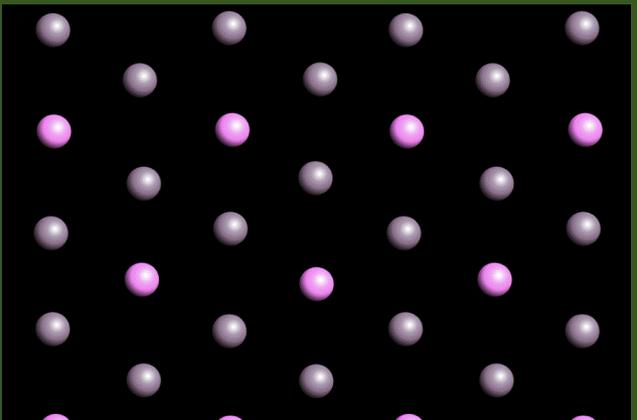
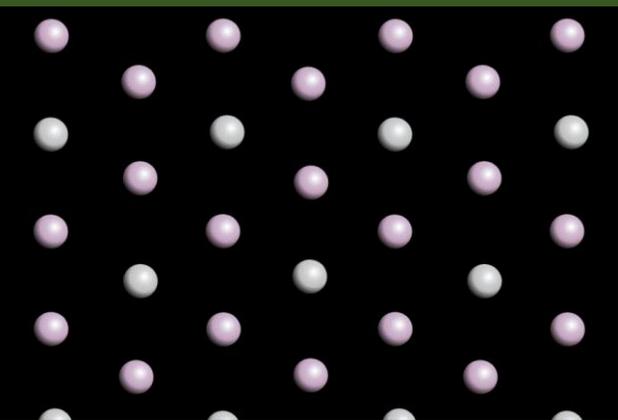
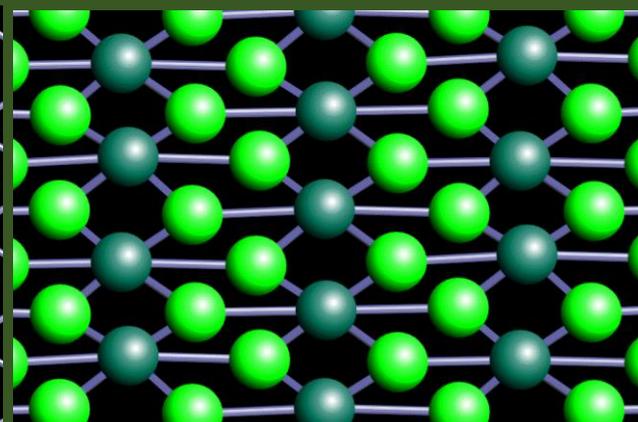
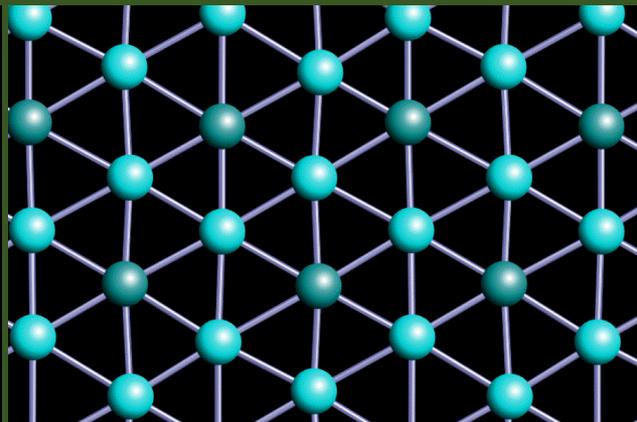
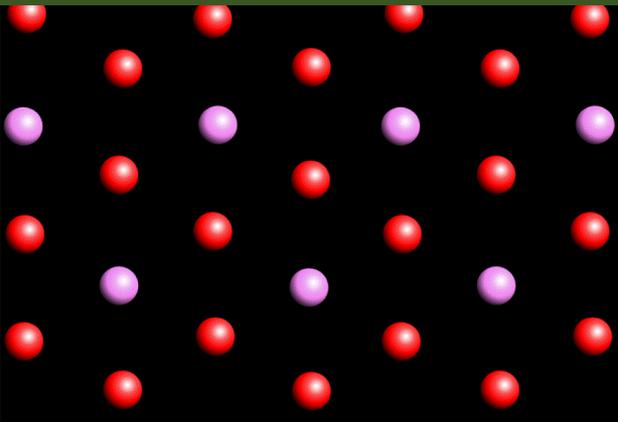
ゆえに、ストレステンソルに6つの寄与がある。

$$\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}} = \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}} + \frac{\partial E_{\text{na}}}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}} + \frac{\partial E_{\text{ec}}^{(\text{NL})}}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}} + \frac{\partial E_{\delta\text{ee}}}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}} + \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}} + \frac{\partial E_{\text{scc}}}{\partial \varepsilon_{\gamma\eta}}$$

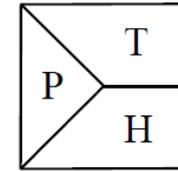
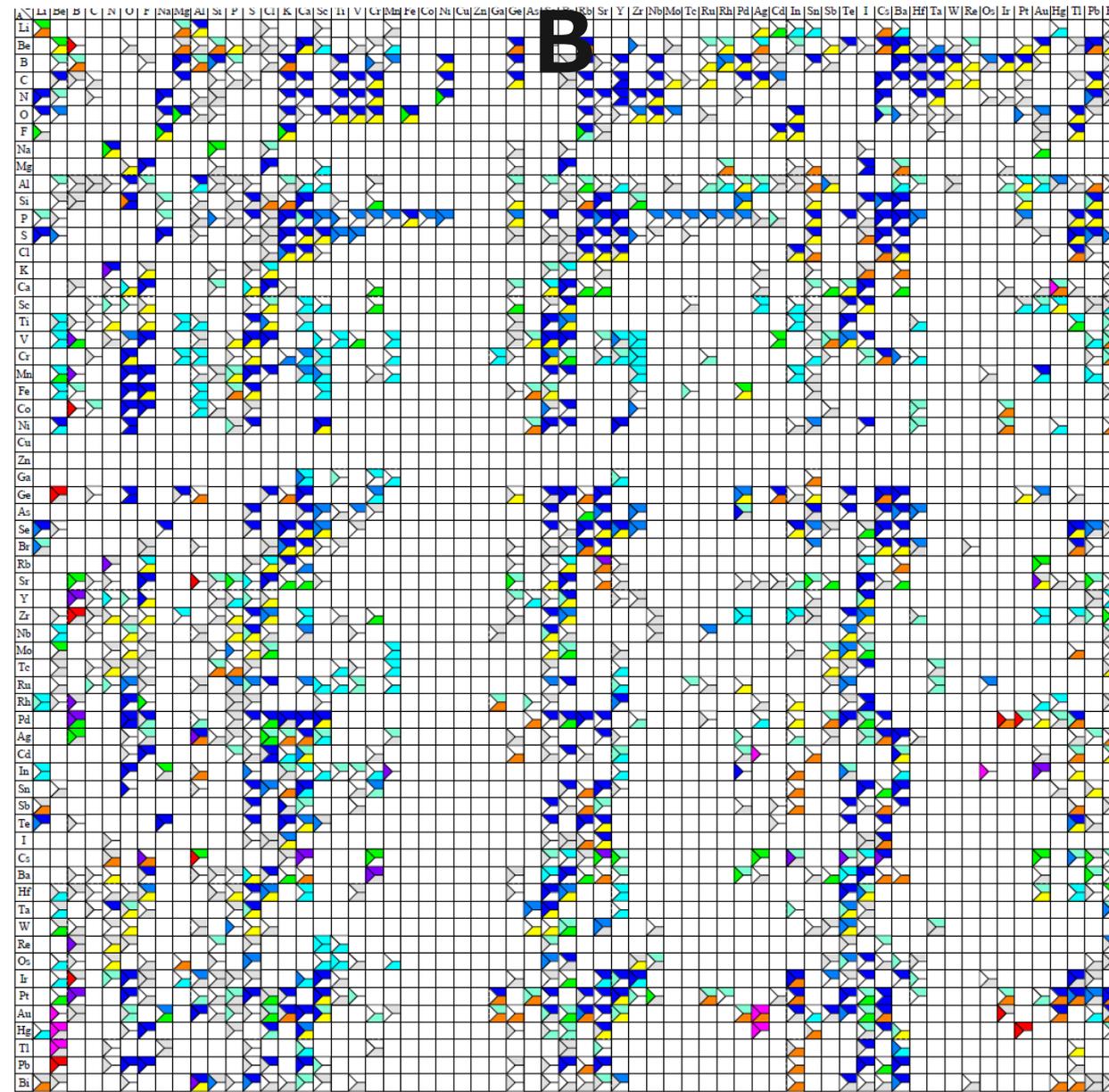
- **黄色の項**はハミルトニアンを重なり積分の行列の微分に分解できる。そのため、解析計算が容易に実行できる。
- **赤色の項**は逆格子空間で解析的に計算できる。
- **緑色の項**は実空間で連鎖律を丁寧に追跡することで、解析的に計算できる。

全ての項が解析的に計算され、その計算時間は原子に働く力と同じくらいである。

# 二次元 $AB_2$ 構造の網羅的探索



# 二次元AB<sub>2</sub>構造の構造マップ



- $P\bar{3}m1$
- $P2_1/m$
- $P4/mmm$
- $C2/m$
- $P\bar{6}m2$
- $Amm2$
- $Cmmm$
- memory
- planar
- distorted planar
- others (stable)

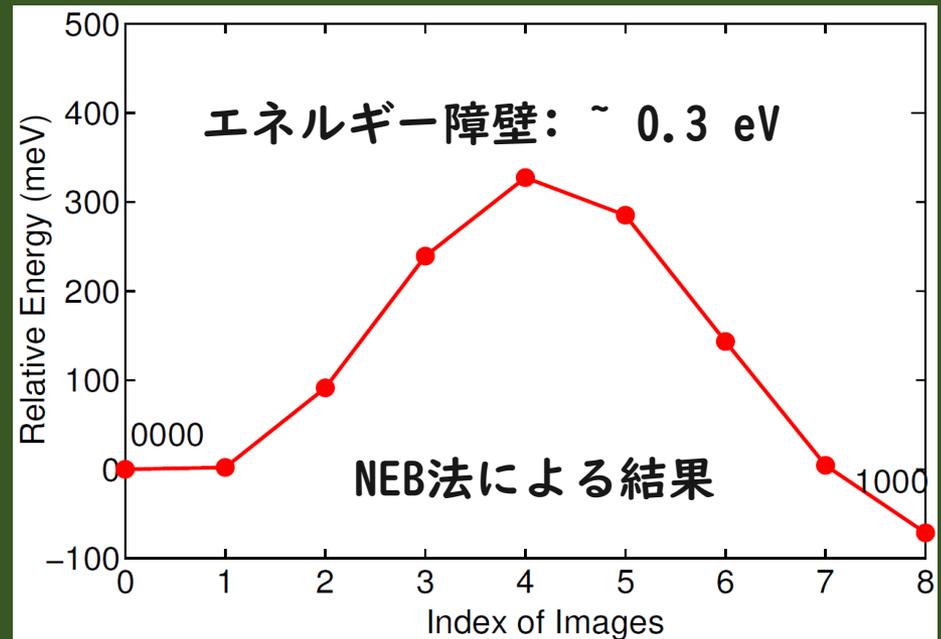
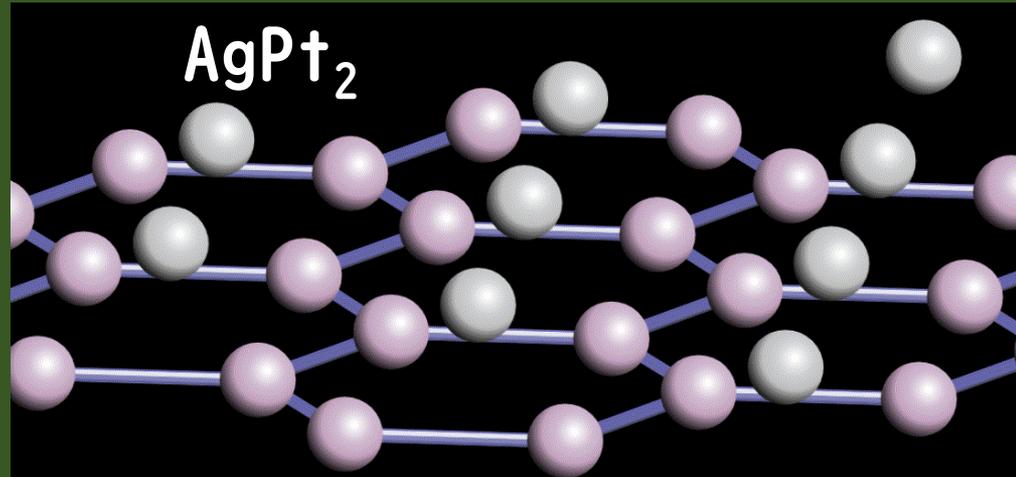
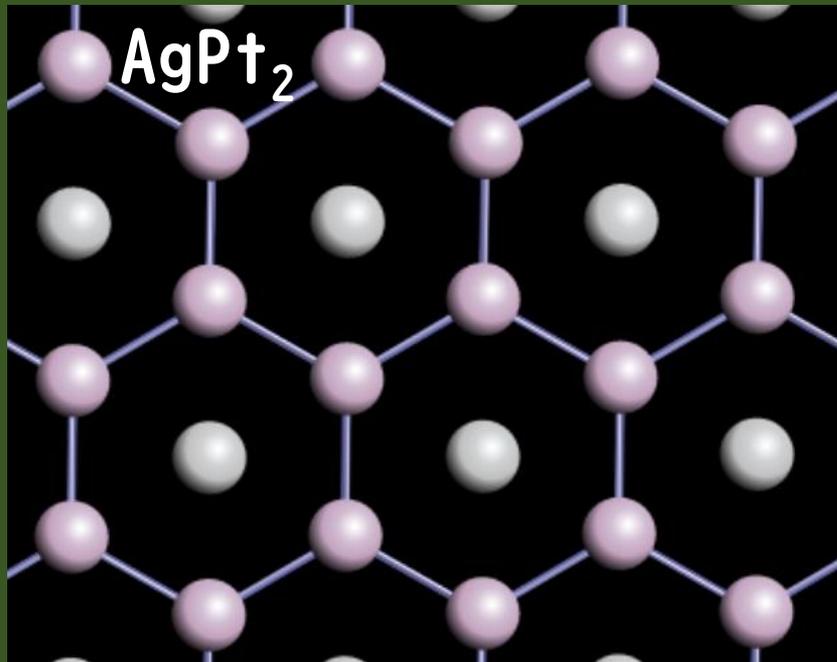
A

B

# メモリ構造と双安定性

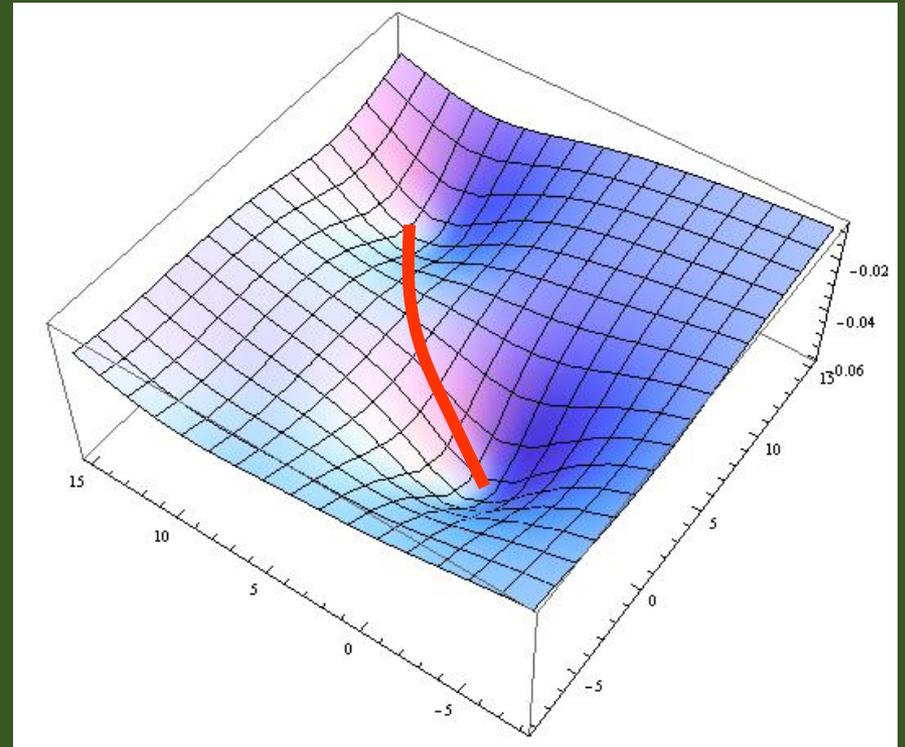
元素B=Al, Cu, Cd, Ptの場合、いくつかの元素Aに対してメモリ構造が準安定構造となる

面直から見ると元素Aが三角格子を  
元素Bが蜂の巣格子を取るが、元素  
Aは元素Bの蜂の巣格子と同一平面  
上に存在しない。



# Nudged Elastic Band (NEB) 法 #1

- $N$ 原子からなる系の全エネルギーは $(3N-6)$ 次元の座標空間における関数である。
- 反応座標はこの座標空間中の二つの極小点をつなぐ最小エネルギー経路である。
- Nudged elastic band (NEB)法はこの反応座標を見出すための効率的な方法である。



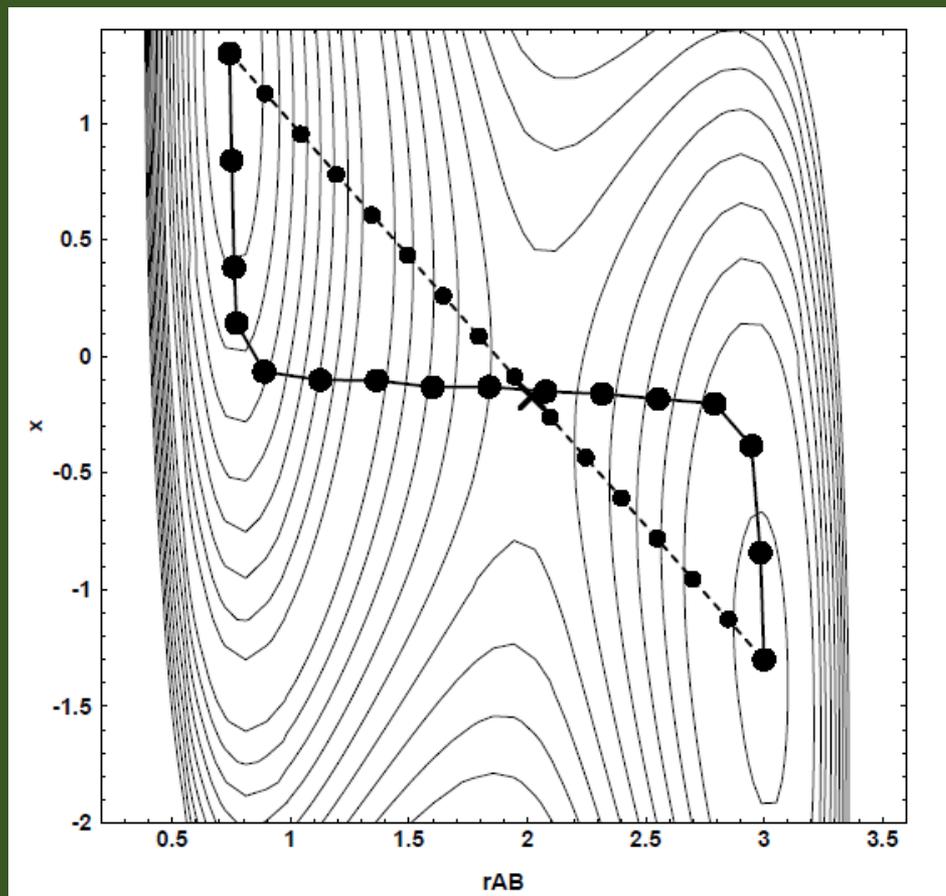
(A) H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998), p. 385.

(B) G. Henkelman and H. Jonsson, *JCP* 113, 9978 (2000).

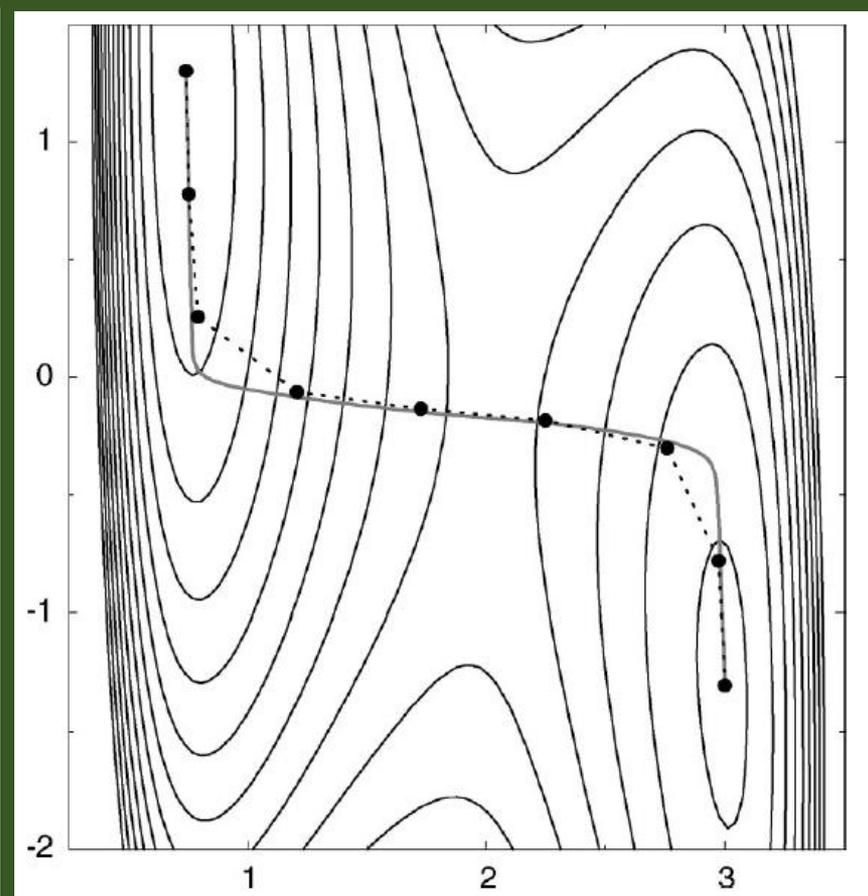
In later slides, they are referred as Refs. (A) and (B).

# Nudged Elastic Band (NEB) 法 #2

NEB法では二つの極小値を結ぶ経路上に相互作用しているイメージを置くことで、最小エネルギー経路を求める。



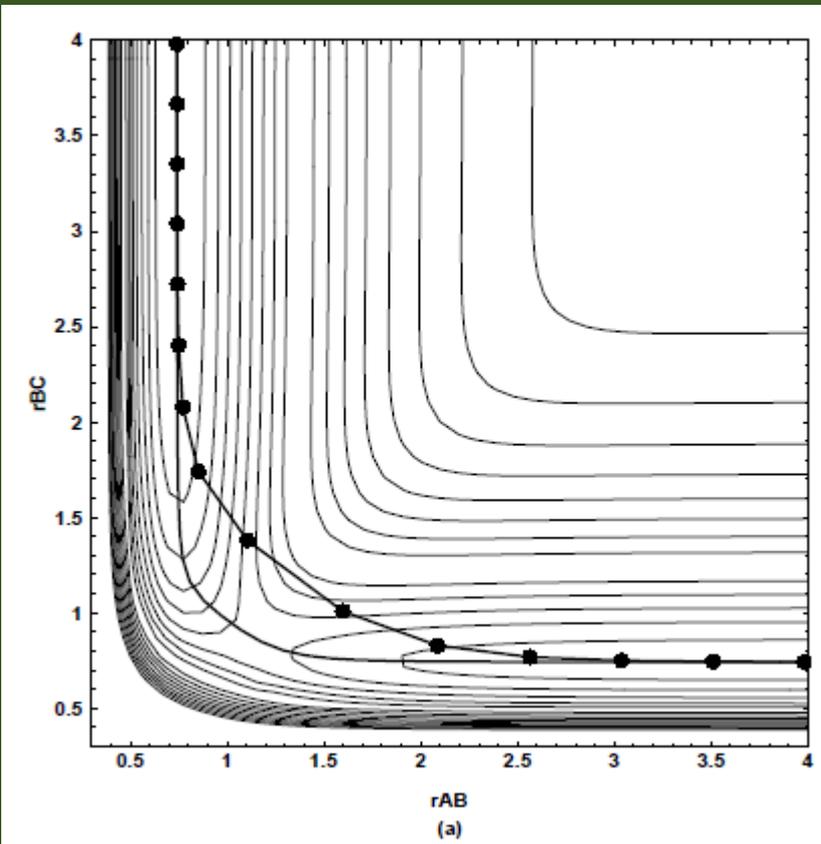
Taken from Ref. (A).



Taken from Ref. (B).

# Plain Elastic Band (PEB) 法

最小エネルギー経路を見つけるために、バネで相互作用するイメージを導入する。次式で定義された目的関数 $S$ を最小化する。



Taken from Ref. (A).

$$S(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^P E(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=0}^P \frac{Pk}{2} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2$$

$$\frac{\partial S(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{P-1})}{\partial \mathbf{R}_k} = 0$$

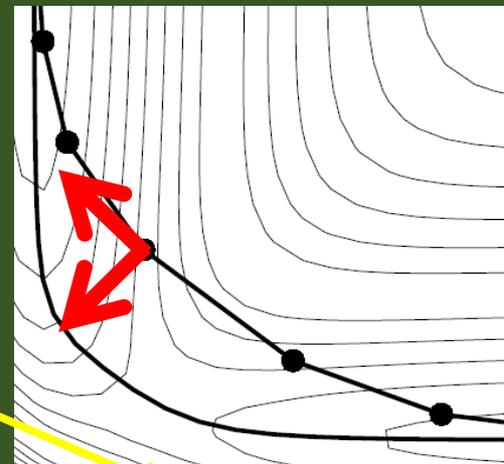
このアイデアはPlain Elastic Band (PEB)法と呼ばれる。しかし、PEB法は左図で示すようにエネルギー経路のドリフトを引き起こしがちである。

ドリフトを避けるための方法が必要である。

# NEB法のアイデア

目的関数 $S$ に対する力は二つの寄与に分解できる。  
接線力(Parallel force)  
垂直力(Perpendicular force)

$$S(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^P E(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=1}^P \frac{Pk}{2} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2$$



エネルギー経路上で、イメージがエネルギーの低い所に集まり、イメージ間の距離が等間隔でなくなる。

$$\left( \frac{\partial E(\mathbf{R}_k)}{\partial \mathbf{R}_k} \right)_{\parallel}$$

$$\left( \frac{\partial E(\mathbf{R}_k)}{\partial \mathbf{R}_k} \right)_{\perp}$$

$$\left( \frac{\partial E_{\text{spring}}}{\partial \mathbf{R}_k} \right)_{\parallel}$$

$$\left( \frac{\partial E_{\text{spring}}}{\partial \mathbf{R}_k} \right)_{\perp}$$

エネルギー経路を垂直方向にドリフトさせる力である。

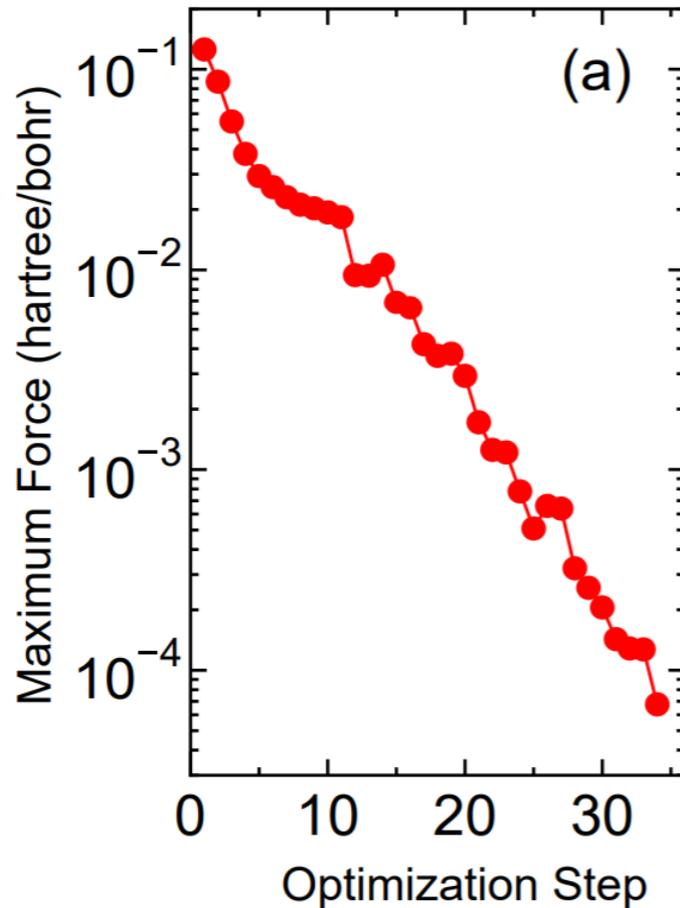
四つの力の成分中で二つの寄与のみを考慮して、最適化を行う。

$$\mathbf{F}_k = - \left( \frac{\partial E(\mathbf{R}_k)}{\partial \mathbf{R}_k} \right)_{\perp} - \left( \frac{\partial E_{\text{spring}}}{\partial \mathbf{R}_k} \right)_{\parallel}$$

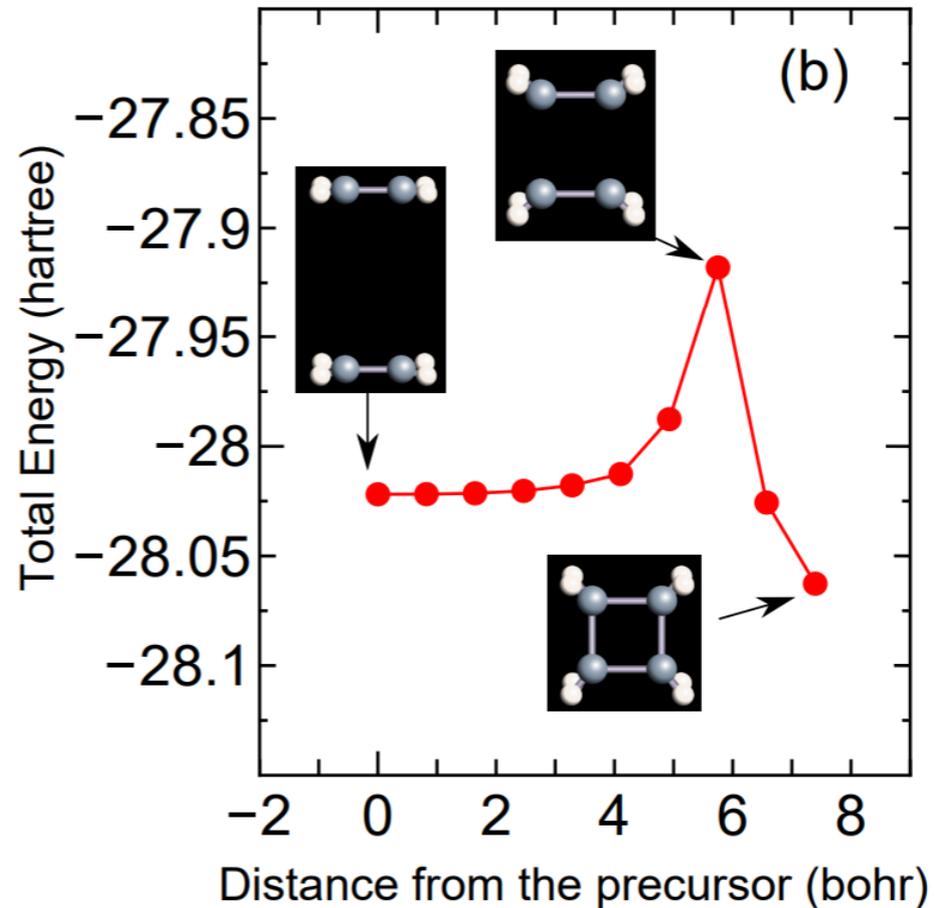
この扱いはエネルギー経路のドリフトを避け、かつ経路上の均等なサンプリングを可能とする。

# エチレン分子間の2+2 開環反応

## 最適化の過程



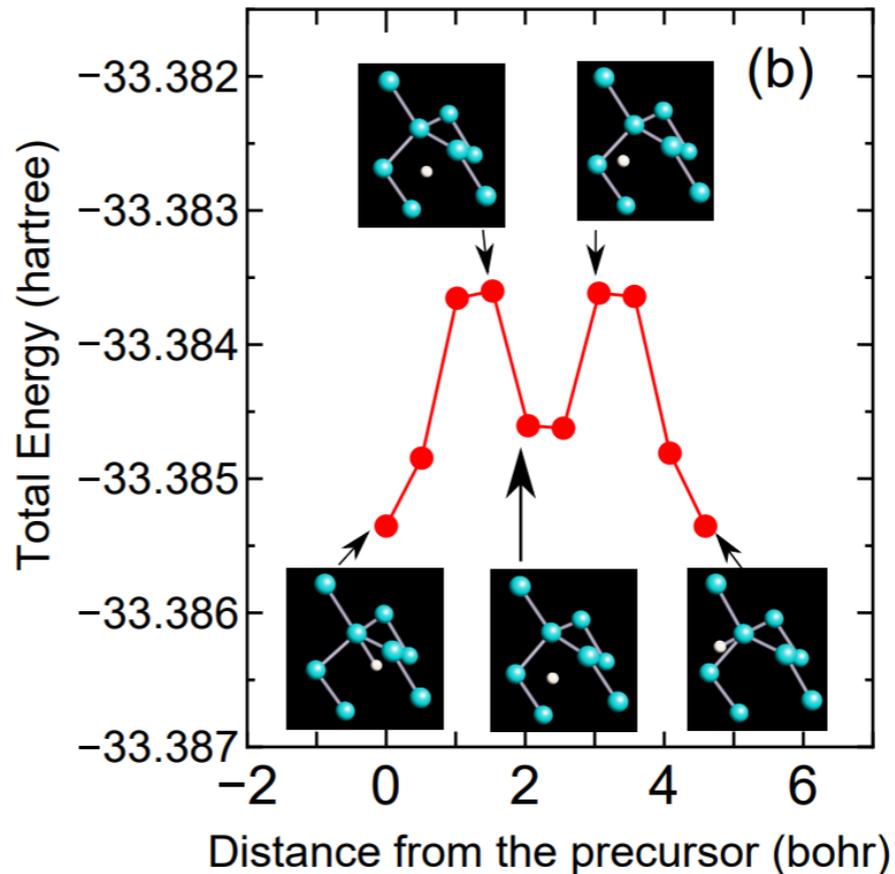
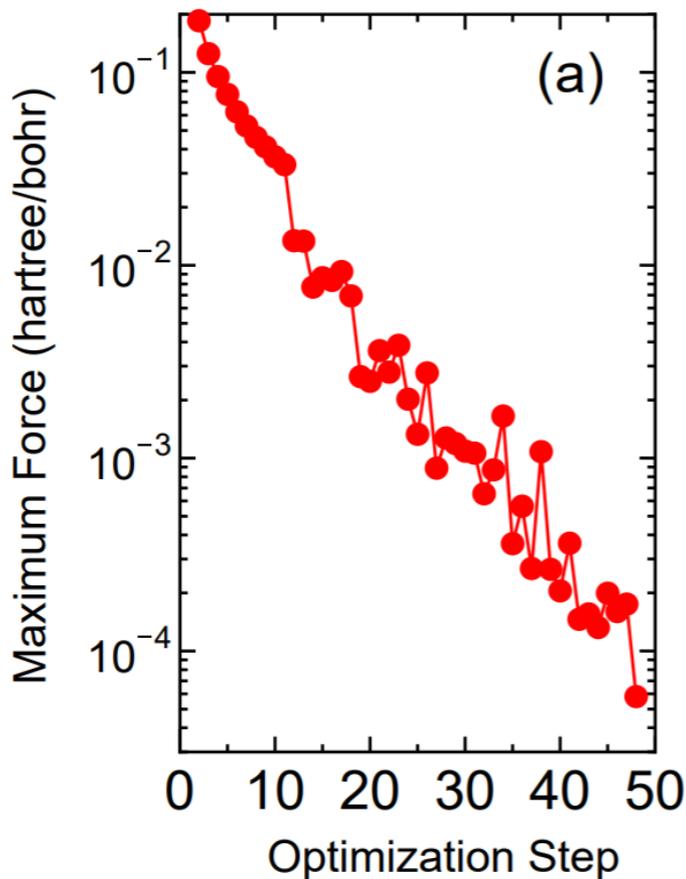
## 最小化エネルギー経路と対応する構造



# バルクSi中の水素原子の拡散

最適化の過程

最小化エネルギー経路と  
対応する構造



# 講義6

---

- カとストレスの計算
- 構造最適化
- ヘシアン行列と準ニュートン法
- 格子定数・内部座標の構造最適化
- 反応経路の計算: NEB法
- 定温分子動力学法
- Car-Parrinello法
- メタダイナミクス
- QM/MM法
- 応用事例

# 第一原理分子動力学法

通常の分子動力学では  
原子間の力はパラメタを  
含んだ適当な関数で与え  
られる。

一方、第一原理分子動力学  
では、量子力学的な計算  
から、直接、原子に働く力  
を求める。

化学結合の形成・切断の過程  
を調べることができる。

化学反応のシミュレーション

電子の振る舞い：量子力学  
具体的には、密度汎関数法

原子に働く力  
Hellmann-Feynman 力：静電力

イオンの振る舞い：古典力学  
分子動力学法

# Verlet法によるNewton方程式の時間発展

時刻 $t$ で座標をTaylor展開

$$\mathbf{R}_I(t \pm \Delta t) = \mathbf{R}_I(t) \pm \frac{d\mathbf{R}_I(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{R}_I(t)}{dt^2} (\Delta t)^2 \cdots \quad (1)$$

(1)の和  $\mathbf{R}_I(t + \Delta t) + \mathbf{R}_I(t - \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) + \frac{d^2\mathbf{R}_I(t)}{dt^2} (\Delta t)^2$

(1)の差  $\mathbf{R}_I(t + \Delta t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) = 2 \frac{d\mathbf{R}_I(t)}{dt} \Delta t$

速度と加速度の定義  $\mathbf{v}_I(t) = \frac{d\mathbf{R}_I(t)}{dt}$        $\mathbf{a}_I(t) = \frac{d^2\mathbf{R}_I(t)}{dt^2}$

$t$ での速度と $t+\Delta t$ での原子位置は次式から計算できる。

$$\mathbf{a}_I(t) = -\frac{\nabla_I E}{m_I}$$

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) + \mathbf{a}_I(t) (\Delta t)^2$$

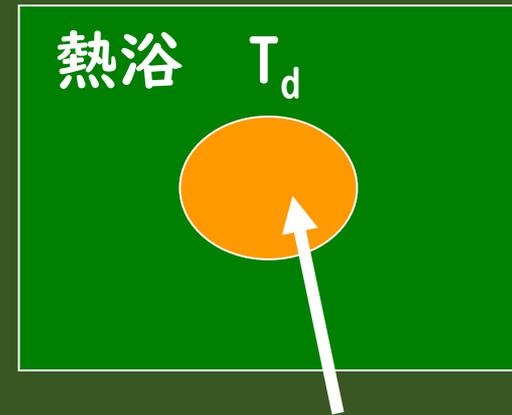
$$\mathbf{v}_I(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{R}_I(t + \Delta t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t)]$$

# Nose-Hoover法による温度制御

オレンジ色の部分の温度

$$T = \frac{2 \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}}{3Nk_B}$$

ミクロカノニカル集合



体系の一部をカノニカル集合にしたい。

熱浴の温度 $T_d$ と黄色の部分の温度差から次式を計算

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{3}{2} Nk_B T_d \right)$$

$\zeta$ と $p$ の大きさに応じて各原子の運動に加速もしくは減速の力を加える。

この時、次の量が保存する。  $\zeta = \frac{d \ln s}{dt}$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{q}_i} - \zeta \mathbf{p}_i$$

$$H = U_{\text{tot}} + U_{\text{kin}} + \frac{Q}{2} \zeta^2 + 3Nk_B T_d \ln s$$

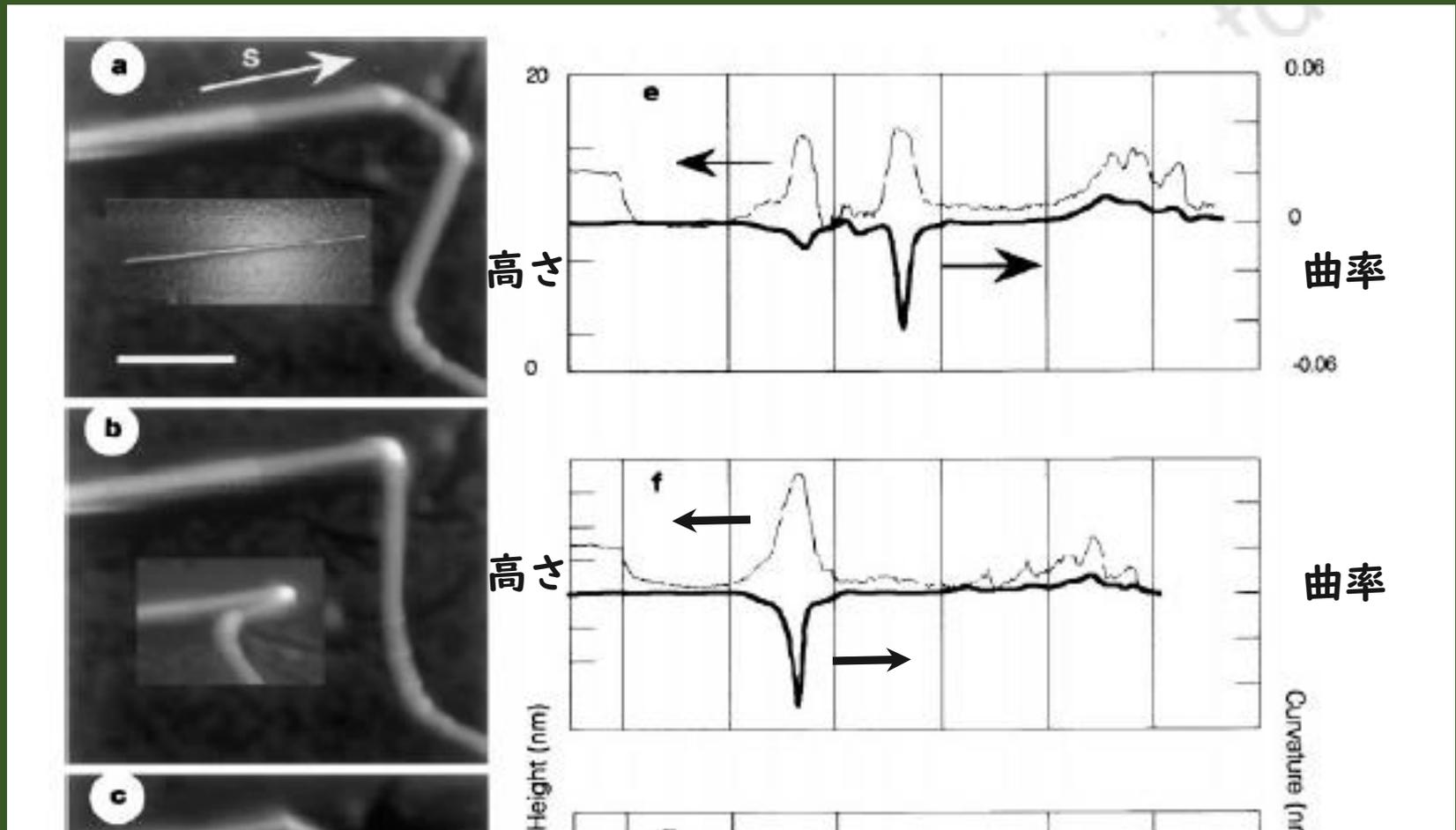
温度が $T_d$ より高い場合： $\zeta$ が大きくなりブレーキが掛かる。

温度が $T_d$ より低い場合： $\zeta$ が負に大きくなり加速される。

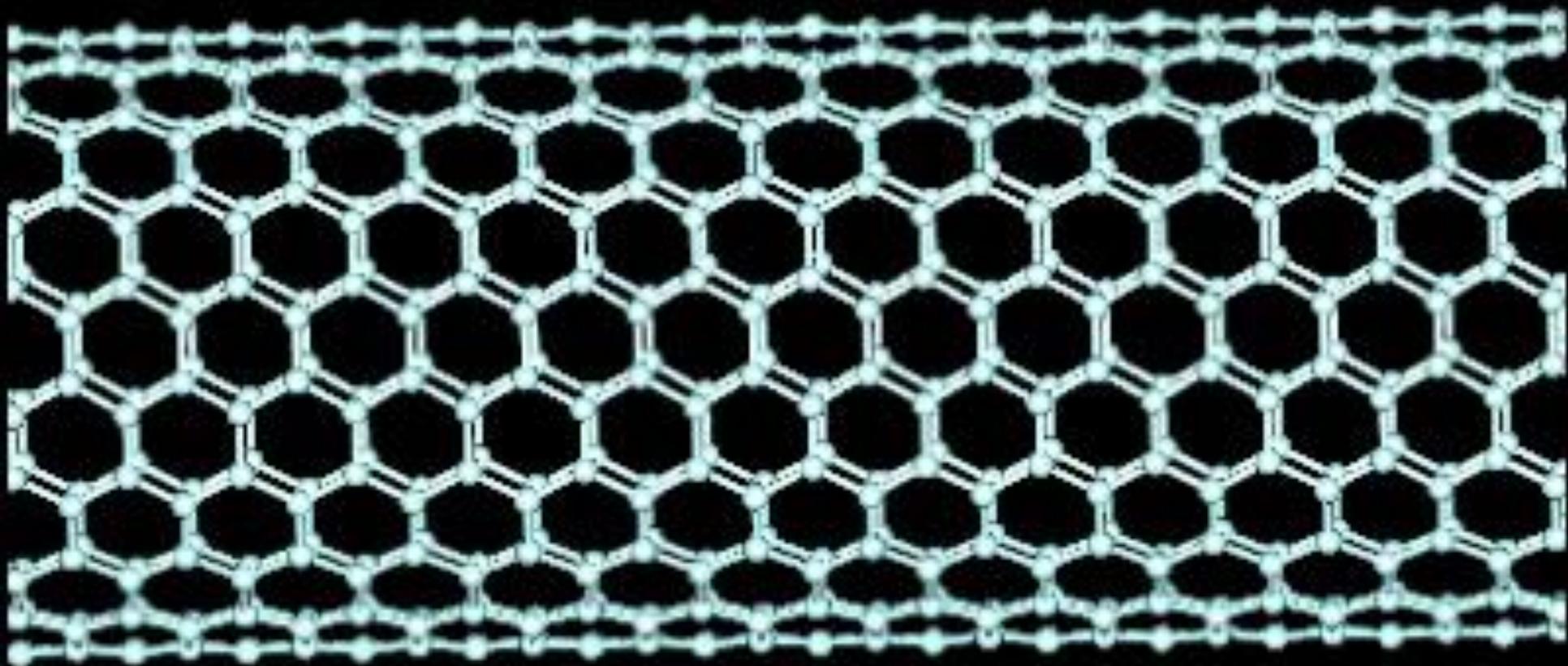
# 有限温度MDの応用例：カーボンナノチューブの変形

## 原子間力顕微鏡(AFM)によるバックリングの観測

M.R.Falvo et al., Nature 389, 582 (1997).



# カーボンナノチューブの変形シミュレーション



# 有限温度下でのカーボンナノチューブの変形

歪み-エネルギー曲線と15%の圧縮・伸縮時の軸応力

バックリングの温度依存性

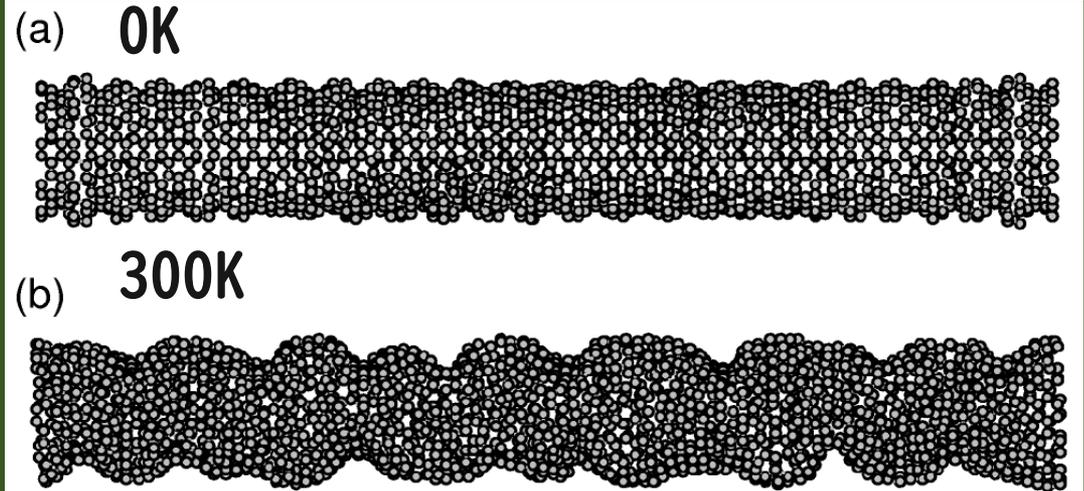
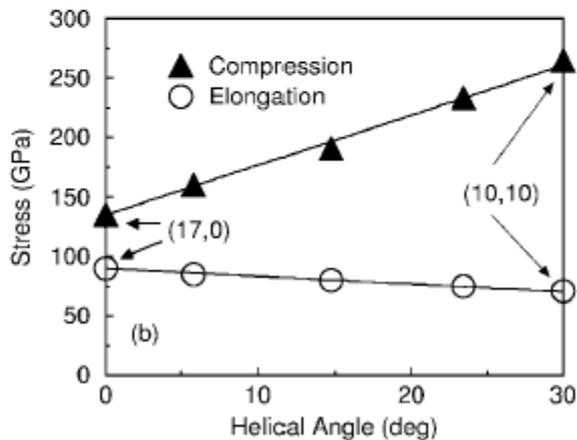
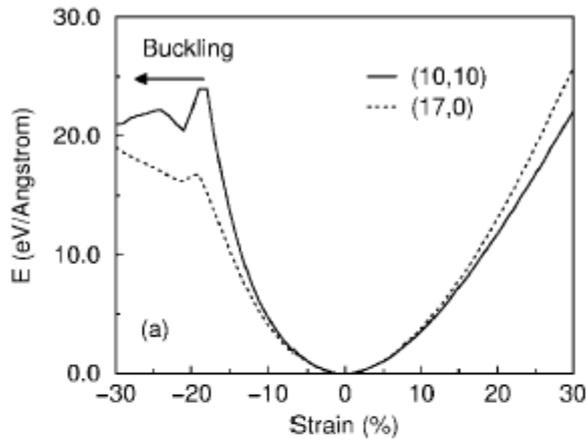
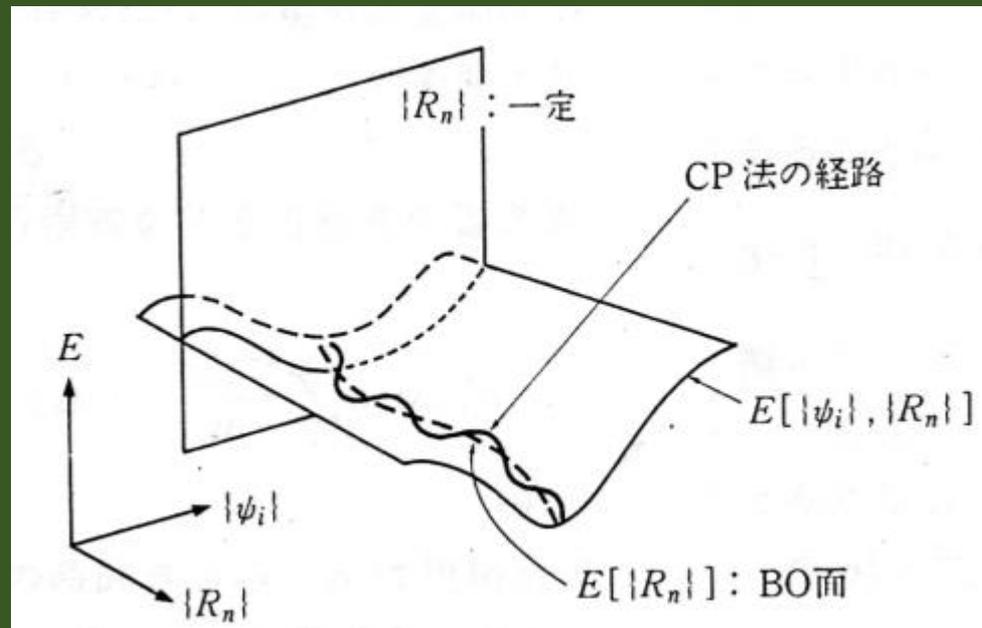


FIG. 1. Buckling of (10,10) nanotubes, which include 2280 carbon atoms, under axial compression at (a) 0 and (b) 300 K obtained by  $O(N)$  TBMD simulations. These snapshots are at 80% of the initial length (140 Å).

# Car-Parrinello(CP)の方法

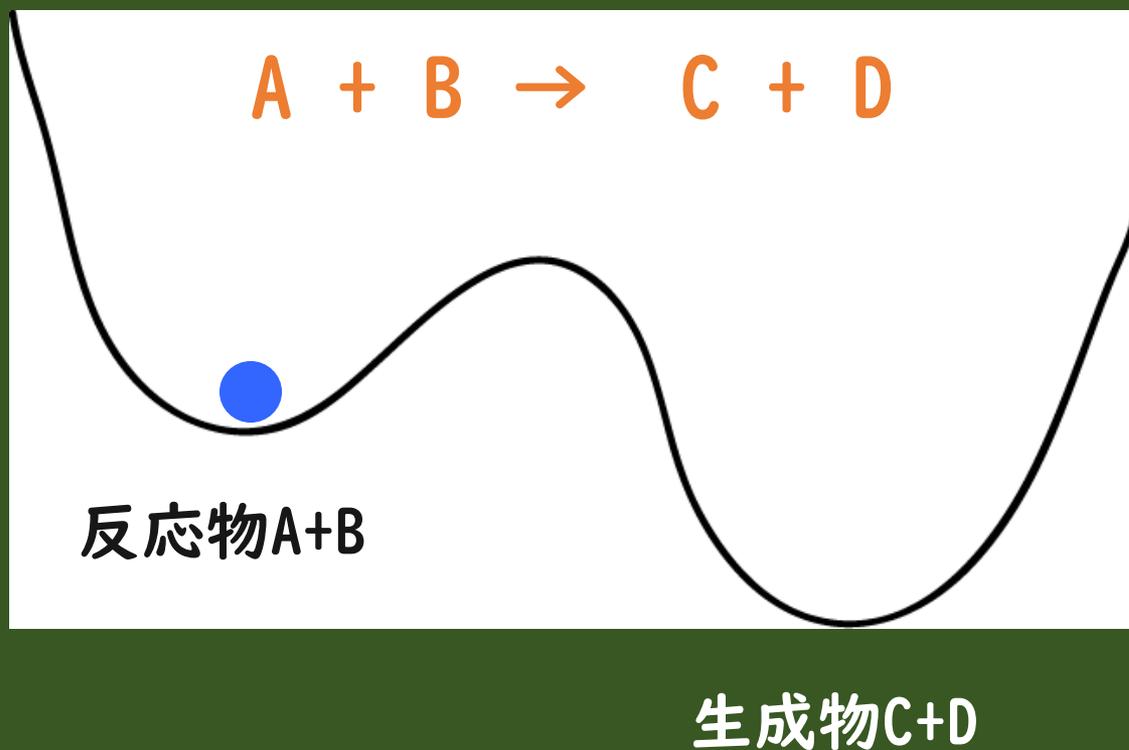
波動関数に仮想質量を導入し、波動関数の仮想運動エネルギー、原子核の運動エネルギー、内部エネルギーから波動関数の規格直交条件下で、ラグランジアンを以下のように設定する。

$$L = \sum_i \mu_i \int |\dot{\psi}_i|^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_n M_n \dot{\mathbf{R}}_n^2 - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_n\}] + \sum_{ij} \lambda_{ij} \left( \int \psi_i^* \psi_j d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right)$$



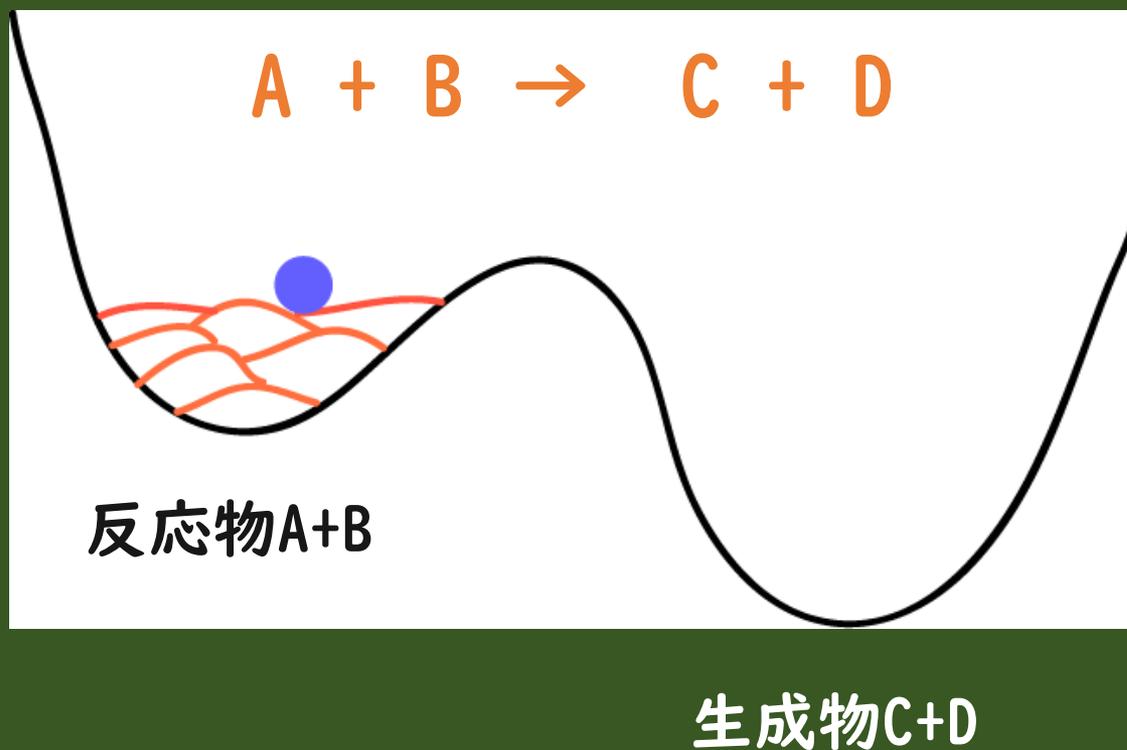
CP法のダイナミクスはBO面の近傍で振動しながら、進行する。通常のバンド計算での収束は $\{\mathbf{R}_n\}$ 固定での破線に対応する。

# 反応を加速させるためのメタダイナミクスの方法



CP-MD法は効率的な方法であるが、しかし反応に至るには長時間のシミュレーションが必要である。

# 反応を加速させるためのメタダイナミクスの方法



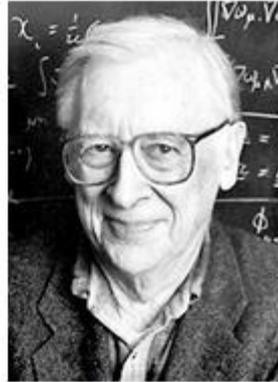
ある位相空間を探索したら、そこにガウシアン関数を加え、ペナルティを与えることで、位相空間探索が加速する。

# Nobel Prizes

## The Nobel Prize in Chemistry 1998



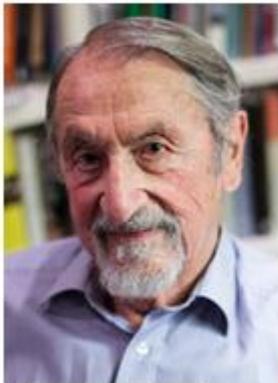
Walter Kohn



John A. Pople

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "*for his development of the density-functional theory*" and John A. Pople "*for his development of computational methods in quantum chemistry*".

## The Nobel Prize in Chemistry 2013



© Harvard University  
Martin Karplus



Photo: © S. Fisch  
Michael Levitt



Photo: Wikimedia  
Commons  
Arieh Warshel

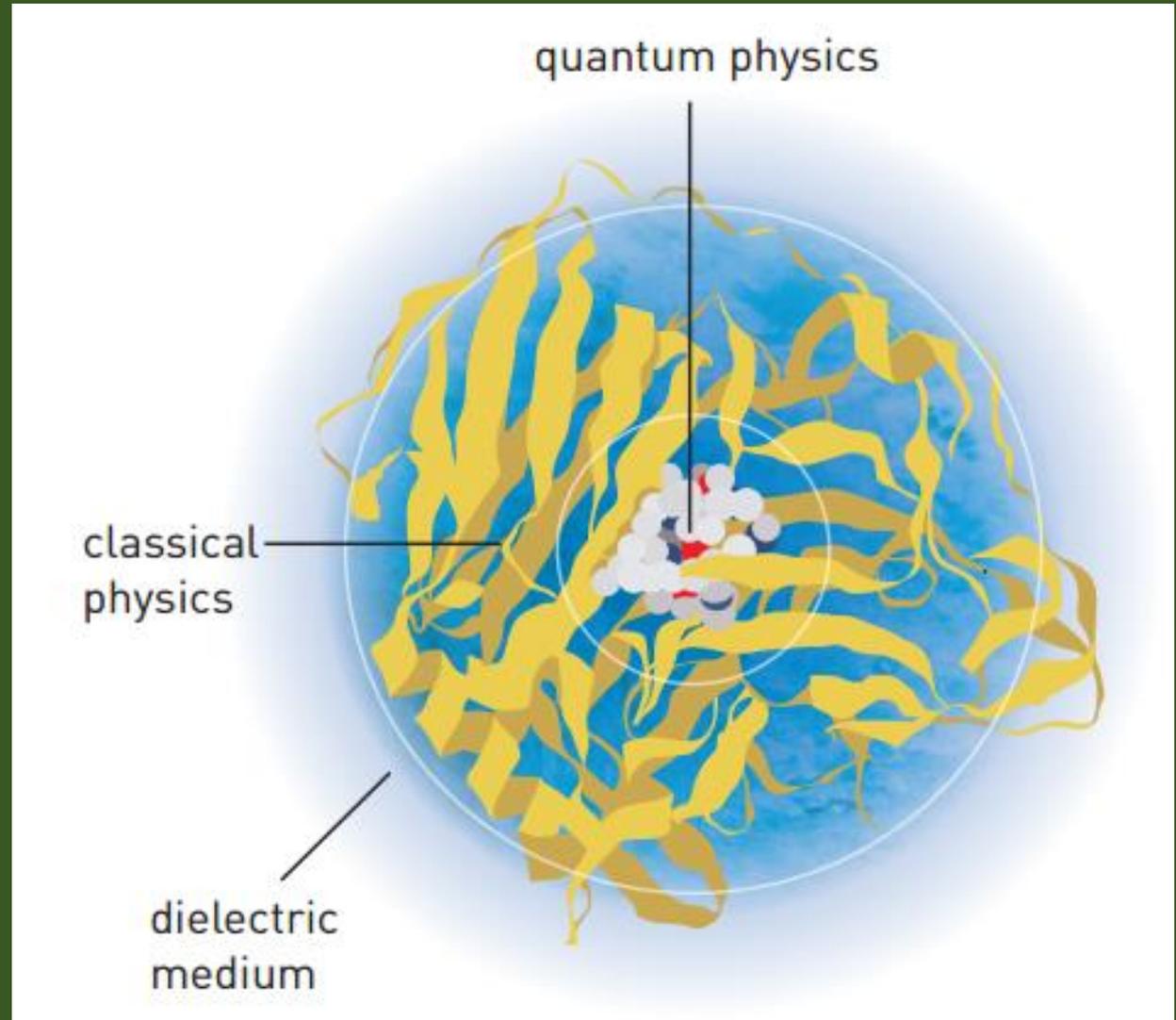
The Nobel Prize in Chemistry 2013 was awarded jointly to Martin Karplus, Michael Levitt and Arieh Warshel "*for the development of multiscale models for complex chemical systems*".

# QM/MM法

2013年度のノーベル化学賞のアイデア

反応に関与する中心部分を量子力学的に扱う。

中心を囲む環境はMM(力場)と誘電体として扱う。



# CPMD-QM/MM法の応用

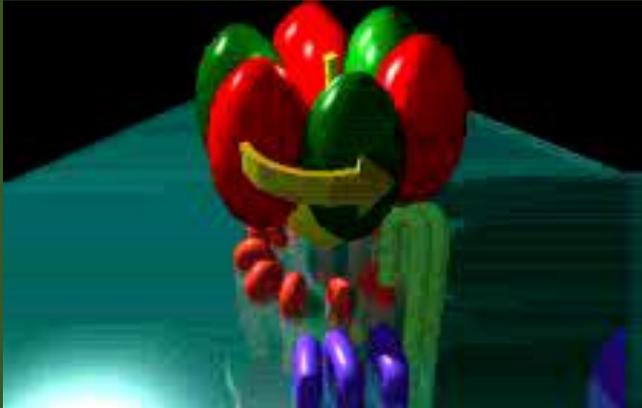
---

## A First Principles Molecular Dynamics insight to ATPase (ATP Synthase)

- Prof. M. Boero (Univ. of Strasbourg)
- Dr. T. Ikeda (Genken),
- Prof. E. Itoh (Tokushima Bunri Univ.),
- Prof. K. Terakura (AIST)

JACS 128 (51), 16798 (2006).

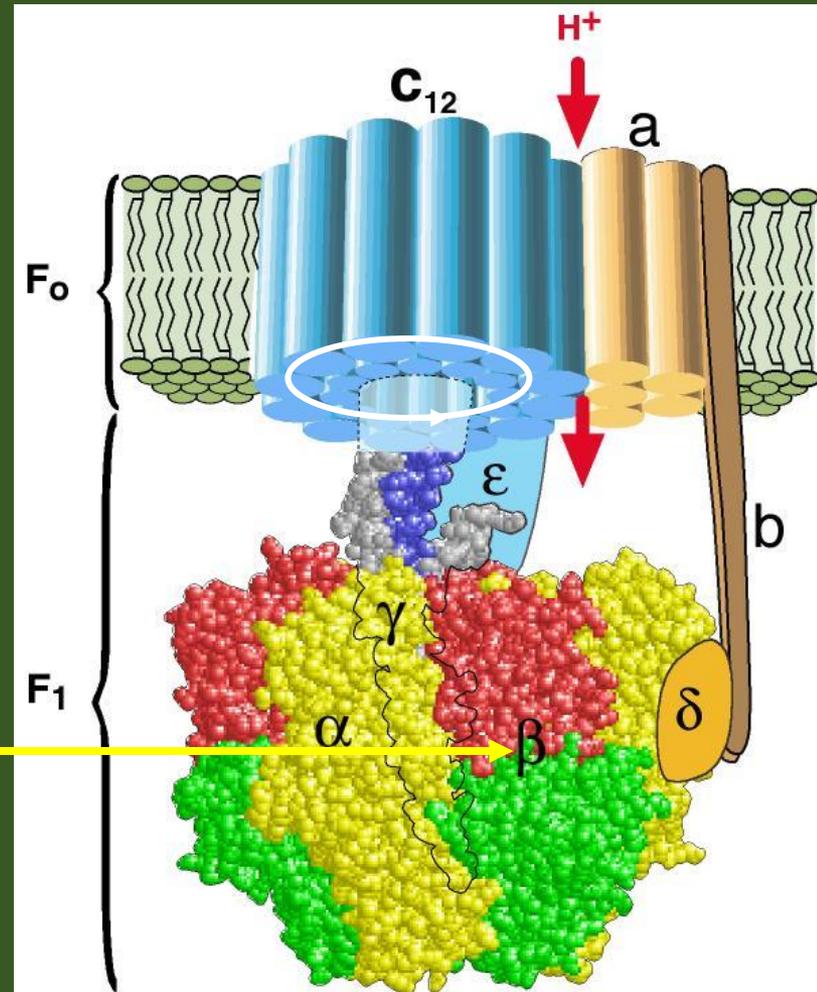
# ATPアーゼ酵素による分子モーター



## 加水分解反応



$$\begin{aligned}\Delta F &= -30.5 \text{ kJ/mol} \\ &= -7.1 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$



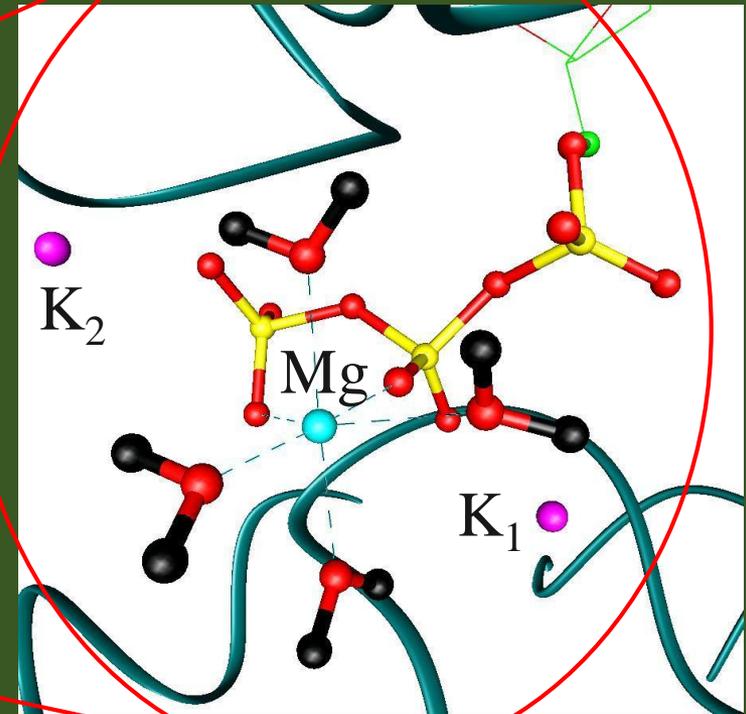
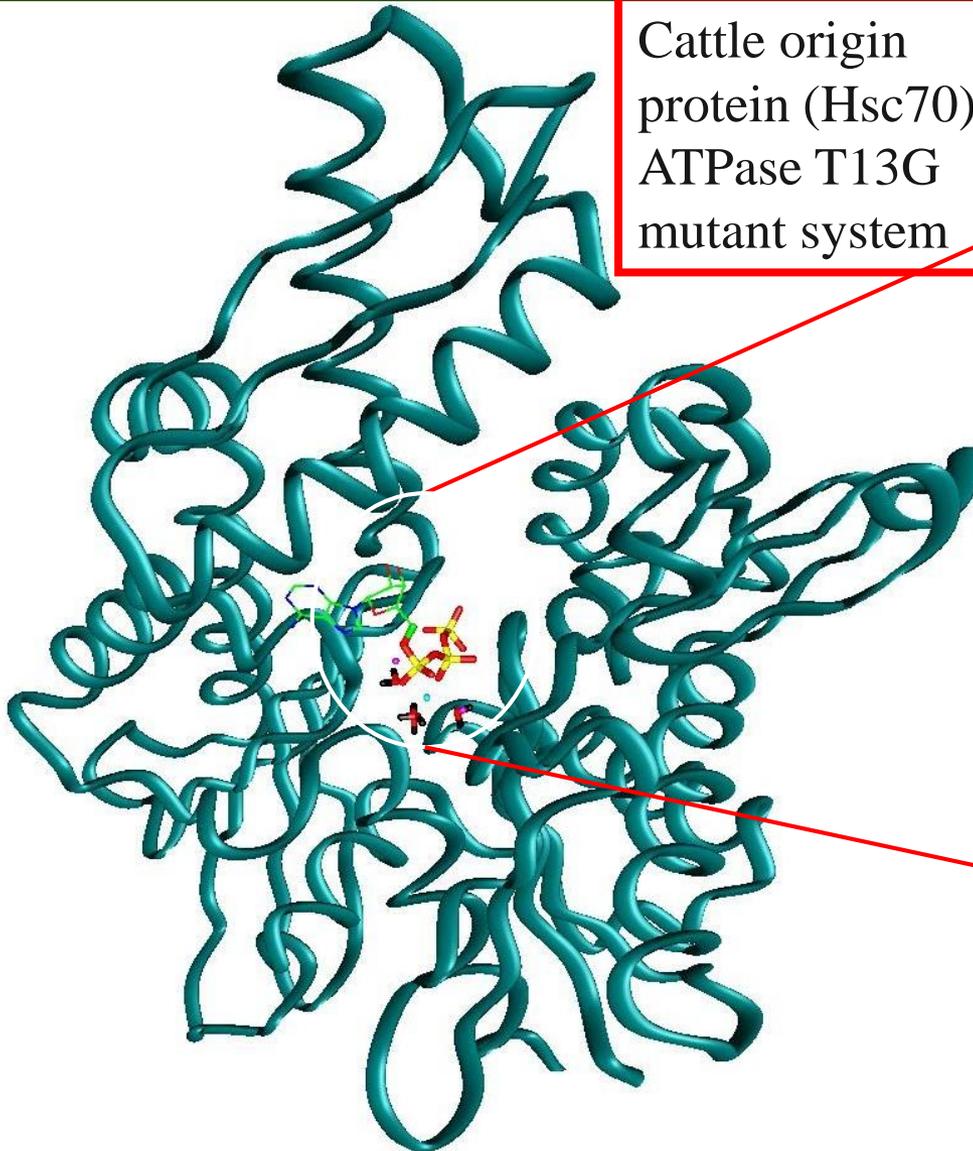
H. Wang and G. Oster (1998). *Nature* 396:279-282.

D. Stock *et al.* *Science* 286, 1700 (1999)

H. Seelert *et al.* *Nature* 405, 418 (2000)

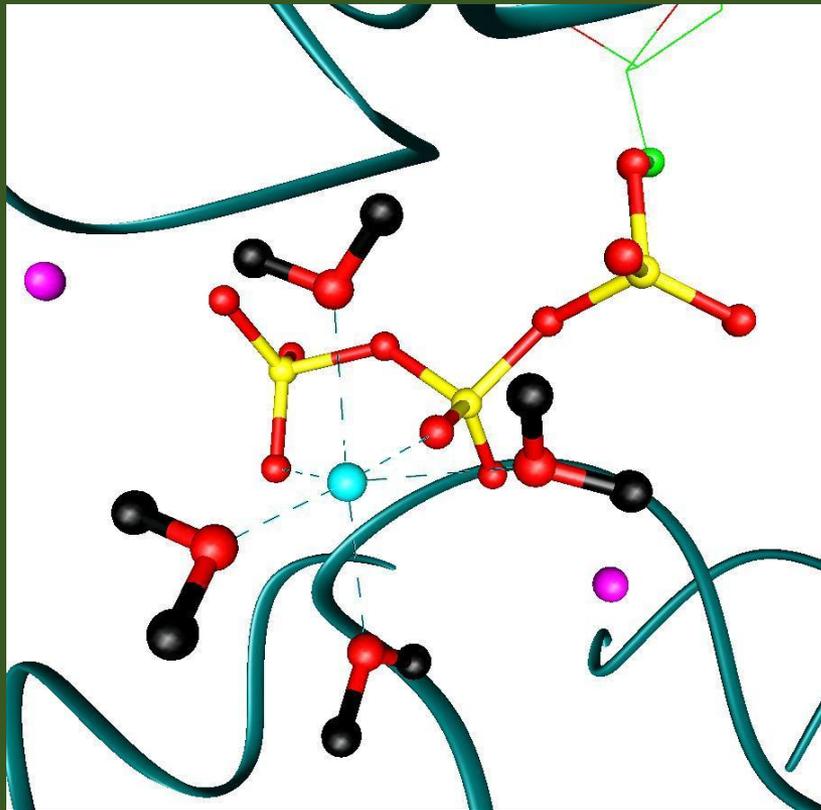
# 反応中心の構造

Cattle origin  
protein (Hsc70)  
ATPase T13G  
mutant system

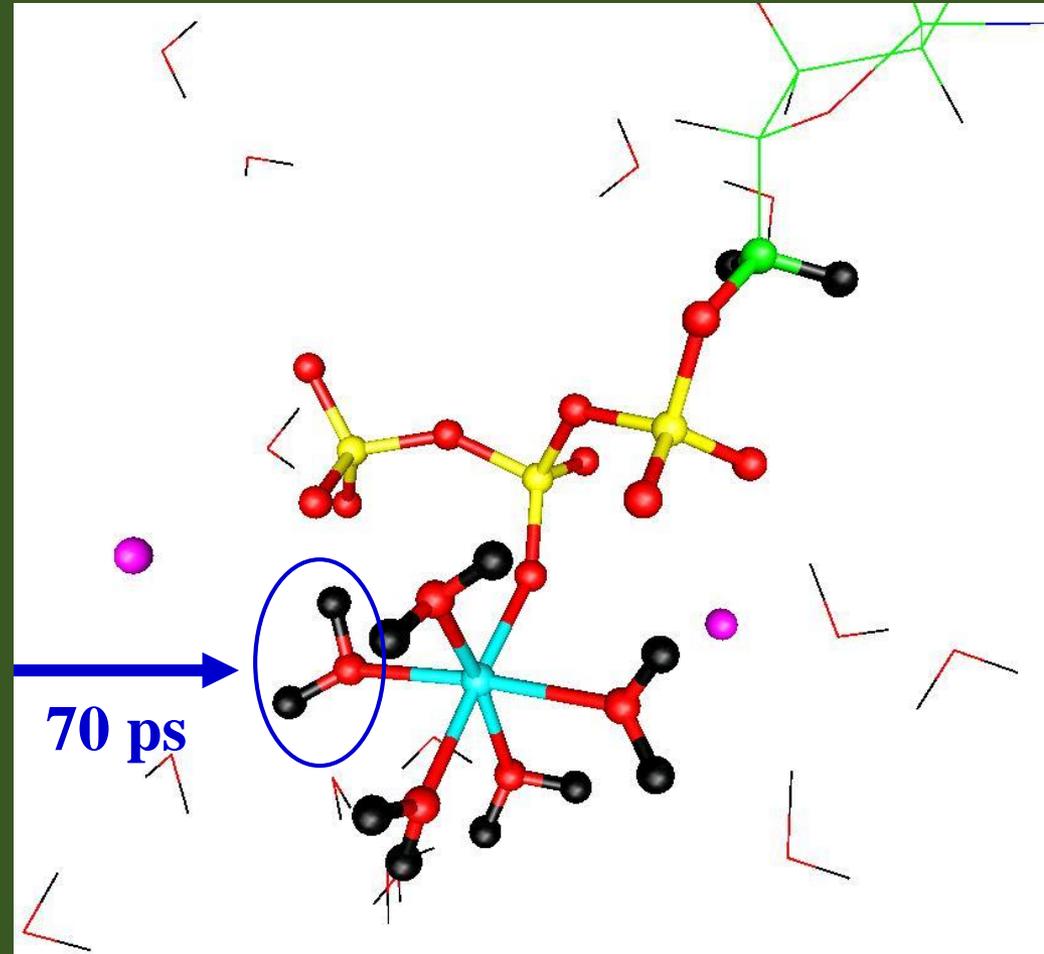


高精度な構造解析データ  
Mg<sup>2+</sup>とKの特異的な配位構造

# Amberによる平衡化計算



Initial structure: Mg coordinated by 4 H<sub>2</sub>O molecules



Final system: Mg including one *extra* water molecule

# CPMD-QM/MM法による5psのMD

System size: 50730 atoms  
(thin sticks)

5910 Hsc70 atoms

+ 14940 H<sub>2</sub>O molecules

QM subsystem:

35 atoms (stick&balls)

+1 H-capping link atom

142 electrons (LSD)

DFT - HCTH functional

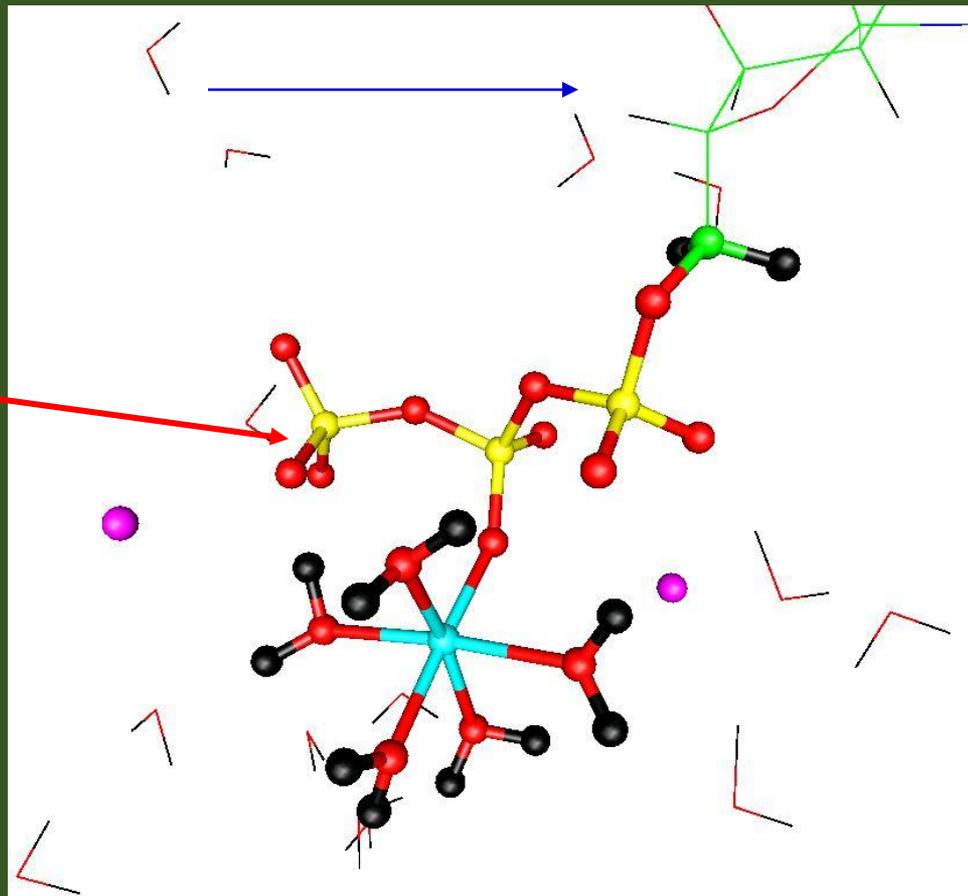
PW basis set (194196 PWs)

$E_{\text{cut-off}} = 80 \text{ Ry}$

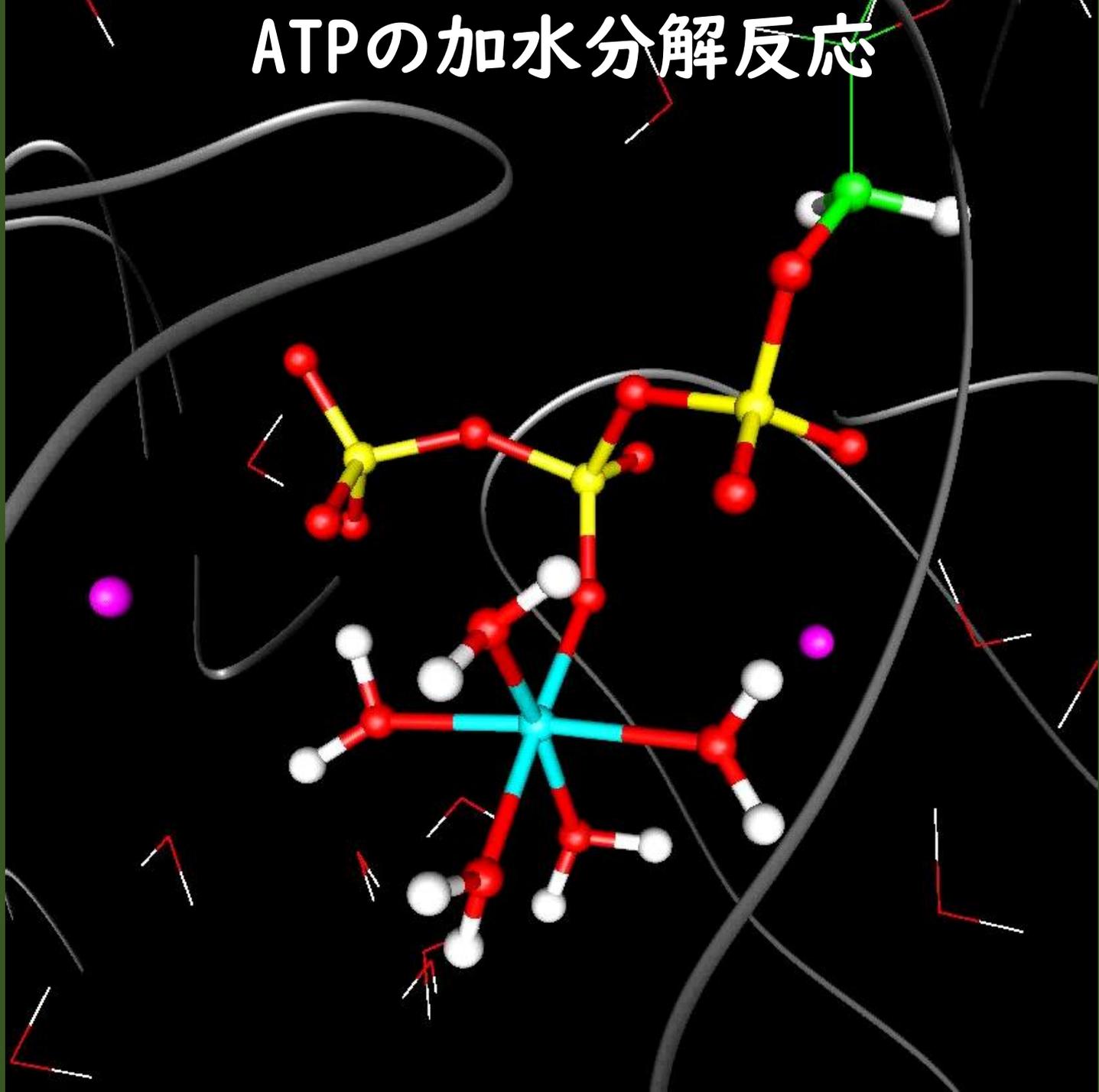
Martins-Troullier PPs

NLCC for Mg, semicore for K

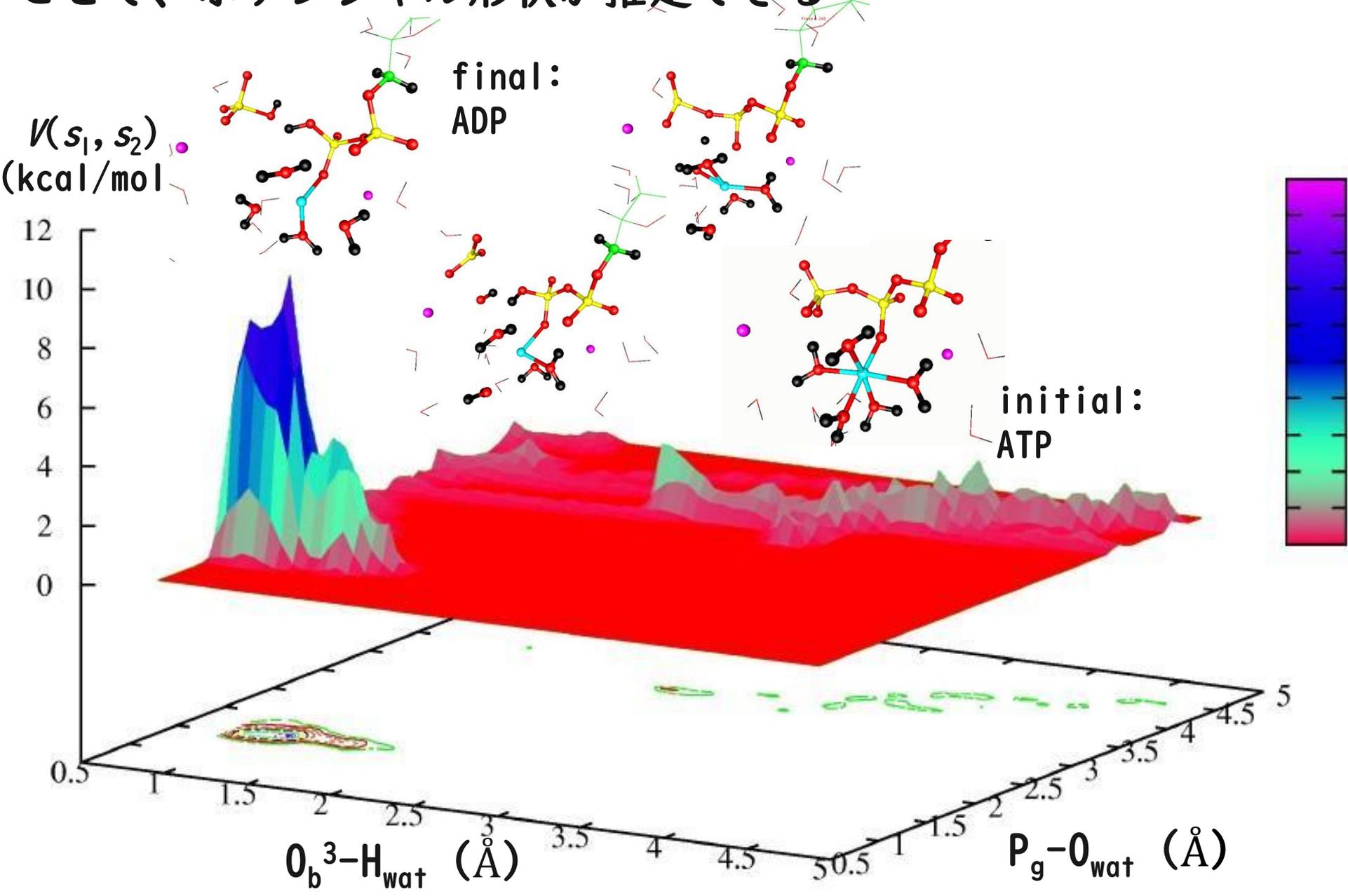
QM cell =  $17 \times 17 \times 17 \text{ \AA}^3$



# ATPの加水分解反応



メタダイナミクスで得られたペナルティ関数を足し合わせることで、ポテンシャル形状が推定できる



# まとめ

---

構造最適化、反応座標解析、第一原理分子動力学の代表的な計算手法を議論し、応用事例を通じてその適用範囲を把握した。

- カとストレスの計算
- 構造最適化
- ヘシアン行列と準ニュートン法
- 格子定数・内部座標の構造最適化
- 反応経路の計算：NEB法
- 定温分子動力学法
- Car-Parrinello法
- メタダイナミクス
- QM/MM法
- 応用事例

# 質問時間

---