

## 第一原理計算にもとづく分子の粗視化モデル

(株)豊田中央研究所) ○佐々木 慈・光田 直樹・金城 友之・倉本 圭・兵頭 志明

## 【はじめに】

分子集団の構造や運動を計算する際に、分子そのものや一部の原子団をひとまとめにして取り扱うことにより調べたい運動の時間スケールとは異なる運動を直接計算せずに実効的な計算を行なえることが知られている。粗視化動力学計算と呼ばれる類の計算方法がこれに該当し、例えば粗視化 MD 法やユナイテッドアトム法などがそのような方法の例として挙げられる。また、最近では計算規模と計算精度を上げるための手法として、ユナイテッドアトムモデルと全原子モデルを組み合わせたものが提案され、またさまざまな実用ツールも公開されており、それぞれに特徴を活かした研究の成果が報告されている。

ところで、ほとんどの場合粗視化して捨てる情報はひとまとめにした分子や原子団の内部構造とその運動であり、基本的には分子内振動であると言って良い。分子内振動による分子間力の大きさの変化分は一般に小さく、上記のようなモデル化は正当に見える。しかし、分子内振動によって分子間力がその平均値の周りで揺らいでいる状況を考えると、少なくとも動的な過程に対してこのような内部運動の影響が現れても良いことが容易に想像される。一般的には粗視化動力学計算においてこのような内部自由度の影響を検討することは行われていないが、例えばブラウン粒子の酔歩的運動を想起すると大きさの小さな揺動力でも動的過程を検討するには十分に問題にすべき内容を有していることが考えられる。また、例えば高分子の一部を切り出した粗視化粒子を考えた場合、粗視化粒子内部の化学結合と粗視化粒子どうしをつなぐ化学結合とを独立に考えることは出来ず結合振動子系を形成しているので、粗視化粒子系における力の揺らぎとしての効果も十分に大きいと考えて扱う方が自然である。

Kinjo と Hyodo は粗視化粒子の重心運動に対して粗視化粒子内部の自由度との関係をあらわに含む粗視化動力学方程式を導いた<sup>1)</sup>。散逸粒子動力学法やブラウン動力学法を特別な場合として含む一般的な運動方程式になっており、粗視化粒子内部の自由度の影響を検討するにも有効な形式であると考えられる。本研究では、この一般化された粗視化動力学方程式にもとづいて、分子を一つの要素とした粗視化を行い分子内振動を揺動力の元として、粗視化モデルへの分子内振動の影響を検討した。

## 【方法】

Kinjo らの導いた粗視化動力学方程式<sup>1)</sup>は、次のように表される。

$$\frac{d}{dt} \hat{\mathbf{P}}_{\eta}(t) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\eta}} \ln \omega(\mathbf{R}) \Big|_{\mathbf{R}=\hat{\mathbf{R}}} - \int_0^t ds \sum_{\alpha} \left\langle [\delta \mathbf{F}_{\eta}^{\alpha}(t-s)] [\delta \mathbf{F}_{\alpha}^{\eta}(0)]^T \right\rangle \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\alpha}(s)}{M_{\alpha}} + \delta \mathbf{F}_{\eta}^{\alpha}(t) \quad \dots\dots(1)$$

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\eta}} \ln \omega(\mathbf{R}) = \frac{1}{\beta} \frac{\left( \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{R}} \right)}{\omega(\mathbf{R})} = \frac{\int d\hat{\mathbf{r}} \delta(\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{R}) \left( -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_{\eta}} \right) e^{-\beta U}}{\int d\hat{\mathbf{r}} \delta(\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{R}) e^{-\beta U}}$$

ここで、 $\hat{R}_\eta$ と $\hat{P}_\eta$ はそれぞれ粗視化粒子 $\eta$ の重心座標と運動量であり、また $\beta=1/k_B T$ ( $k_B$ :ボルツマン定数、 $T$ :絶対温度)である。 $\omega(\mathbf{R})$ は重心座標 $\mathbf{R}_\eta$ の平衡分布関数であり、この関数の対数の微分が粗視化粒子にはたらく平均力に対応する。右辺第二項は摩擦力、第三項は力の平均からの揺らぎを表す項である。式(1)にしたがい、複数の水分子にはたらく力の中の、分子内振動の寄与の分割を試みた。

計算手法としては、密度汎関数法、ウルトラソフト擬ポテンシャル法および平面波基底にもとづく第一原理計算(電子状態解析)<sup>2)</sup>を用いた。式(1)はあくまでも古典力学の範囲で導かれた運動方程式であるが、いわゆる Ehrenfest の定理を適用することにより電子状態計算から求まる原子にはたらく力を用いて原子の運動を形式的に Newton の運動方程式と同様に扱うことができるため、電子状態計算の結果を用いて式(1)に関する議論を行うことが可能である。

### 【結果】

図1に示したような真空中の水2分子間にはたらく力を考えた。図2は、横軸に水2分子の重心間距離をとった場合の分子間にはたらく力を示したものである。実線は水2分子間の重心間距離を拘束する条件下で構造最適化計算により求めた。これは、調和近似の範囲で“平均力”に相当する。ここでは分子配向についても最安定な構造での力を求めていることになる。一方、有限温度下における第一原理分子動力学(MD)計算により力の揺らぎを求めて、各重心間距離においてプロットした。MD計算は約0.5ps実施した。この時間内で分子内振動も再配向運動も十分な回数起こっていると考えてよい。この幅は、分子の内部振動に起因した力の大きさで、式(1)の右辺第三項に由来する力の平均力からの揺らぎに相当する。

このように、水2分子間にはたらく力を重心間距離ごとに、分子内振動の寄与と分割することができた。

また、重心間距離を固定して得られた水2分子の各構造について振動数解析を実施し、その結果をMD計算によって求めた分子内振動の寄与と比較検討した。

なお、本発表では、水3分子間にはたらく力について検討した結果も述べる予定である。

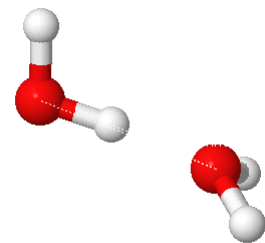


図1. 水2分子の配置

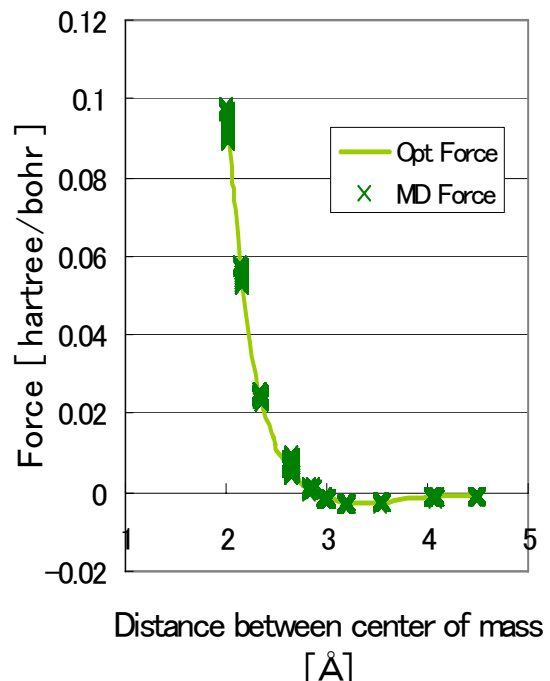


図2. 水2分子間にはたらく力

1) T. Kinjo and S. Hyodo, *Phys. Rev. E*, **75**, 051109(2007)

2) プログラムコード STATE, Y. Morikawa, Introduction to Computational Materials

Design - From the Basics to Actual Applications -, Osaka University Press, p54(2005)